

# L'interface donneur-accepteur des cellules solaires organiques. Synthèse de ses composantes, son comportement et son application

Par

Loïc Tanguy

Thèse présentée au département de chimie en vue de l'obtention du grade de  
docteur en sciences (Ph. D.)

FACULTÉ DE SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, AOÛT 2020

*Le jury a accepté la thèse de monsieur Loïc Tanguy dans sa version finale le 24 août 2020.*

Membres du jury

Professeur Pierre D. Harvey  
Directeur de recherche  
Département de chimie

Professeur Jean-François Morin  
Évaluateur externe  
Université Laval

Professeur Yue Zhao  
Évaluateur interne  
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte  
Expert interne  
Département de chimie

Professeur Gessie Brisard  
Présidente-rapportrice  
Département de chimie





**Figure 0.** Un étudiant au doctorat. Image modifiée de la littérature.<sup>1</sup>

# Sommaire

L'énergie solaire, avec ses quelques 120 000 térajoules d'énergie délivrés à la Terre chaque seconde pourrait bien être la première source d'énergie mondial. En étant capable de récupérer intégralement cette quantité d'énergie, une heure suffirait à combler la consommation mondiale annuelle. Et pourtant, elle est bien peu utilisée et selon l'Agence International pour l'Energie (AIE) en 2017, seul  $\sim 2\text{-}3\%$  de la production mondiale d'électricité provient de l'énergie solaire. Cette conversion de l'énergie solaire provient actuellement d'une technologie qui monopolise le marché photovoltaïque : les panneaux solaires dits « inorganiques » car fait à base de silicium polycristallin (22% de rendement) ou monocristallin (26% de rendements). Cette technologie est l'aboutissement de 90 ans de recherche. Sa maturité a permis de réduire les coûts de production de 76 \$/W en 1977 à  $\sim 30$  cents \$/W en 2020. Aujourd'hui, une nouvelle technologie émerge, les panneaux solaires dits « organiques », et est sur le point d'atteindre les même performances que celles de sa cousine inorganiques. Ils ont été découverts en 1995 et utilisent dans leurs couches actives des colorants et des polymères semiconducteurs. En 25 ans seulement, son rendement à atteint  $\sim 17\%$  en laboratoire et malgré des rendements en industrie bien inférieur à la technologie inorganique, on produit déjà de l'électricité « organique » pour 7 \$/W (*i.e.* PVinifinity<sup>®</sup>).

Pour dépasser ces records de 17% et faire des cellules organiques une technologie industrielle compétitive et résiliente, trois points sont essentiels. Le premier est l'amélioration de la pureté des matériaux de la couche active. Ils sont au centre de la cellule solaire, mais les nombreuses étapes de synthèse avant leur déposition en couche active sont source de contaminations. Par exemple, il a été montré que la présence de seulement 5% d'impureté dans le polymère donneur d'électron de la couche active mène à des pertes de rendement de 25%. Le second point est qu'il faut augmenter la gamme de colorants disponibles pour la couche active d'une cellule solaire organique. C'est une recherche utilisant une stratégie essai-erreur systématique qui a permis la dernière flambée de rendements lors de la découverte d'un nouveau colorant à base

d'indacenodithiophène qui en cinq ans a permis aux rendements de passer 10 à 17%. Le troisième point, indispensable, est la compréhension des lois qui régissent le fonctionnement d'une cellule. Ces dernières années de recherche ont permis à la communauté scientifique de toucher du doigt l'origine de la dernière barrière qui empêche de dépasser les 20% de rendements : les pertes non-radiatives qui ont pour origine l'interface. C'est la zone de la couche active où se touchent le matériau donneur d'électrons et le matériau accepteur d'électrons. Les trois articles présentés dans cette thèse s'attaqueront à chacun de ces trois aspects et apportent chacun leurs modestes contributions à ces thèmes respectifs et à notre compréhension du fonctionnement des dispositifs solaires organiques.

L'introduction présentera l'état de l'art de la technologie solaire organique. Elle mettra en avant les réussites et les échecs rencontrés par une génération de chercheur qui font de la technologie solaire organique celle qu'on connaît aujourd'hui. Elle amènera les limites qu'on lui connaît actuellement et localisera l'origine des pertes qui brident encore les performances photovoltaïques organiques. Cette section amènera ensuite la problématique qui formera la base de ces travaux. Le premier chapitre de cette thèse, *Introduction à la photophysique*, a pour but d'introduire les concepts photophysiques théoriques et expérimentaux qui reviendront de manière récurrente au long de la lecture. Il présentera aussi succinctement les principaux colorants utilisés dans cette thèse et leurs méthodes de couplages. Le second chapitre, *Fonctionnement et propriétés physiques d'une cellule solaire organique*, présentera dans un premier temps les fondements du fonctionnement de la technologie photovoltaïque organique. Il abordera ensuite les caractérisations expérimentales qui permettront de comparer les performances des dispositifs solaires rapportés dans la littérature et qui seront plus tard appliquées dans le chapitre quatre.

Les trois derniers chapitres seront présentés sous forme d'articles acceptés dans des journaux scientifiques de la société américaine de chimie (ACS). Le troisième chapitre mettra l'accent sur l'importance de la qualité des polymères lors de la synthèse des matériaux à destination de la technologie solaire organique. L'article, *Caractérisation et minimisation du couplage compétitif de Glaser dans les polycondensations de Sonogashira à base de porphyrine*, présentera un exemple concret de la facilité déconcertante avec laquelle peuvent s'introduire des impuretés lors de la synthèse de polymères semiconducteurs. Le quatrième chapitre est un article de recherche appliquée utilisant des polymères semiconducteurs biomimétiques pour la fabrication d'un dis-

positif solaire. L'article présenté ici, *Une cellule solaire avec une efficacité de 9.16% basé sur un polymère semi-conducteur à base de porphyrine en utilisant un accepteur non-fullerène*, montrera que la porphyrine, un colorant inspiré du vivant, a la capacité de produire des panneaux solaires organiques compétitifs. Au mieux de nos connaissances, ce rendement est aujourd'hui encore (juillet 2020) un record pour un polymère semi-conducteur à base de porphyrine. Finalement, le chapitre cinq sera une opération « à cœur ouvert » d'une cellule solaire en fonctionnement. L'article ici rapporté, *Transfert d'énergie ultrarapide d'un nanoruban de graphène à des complexes de transferts de charge intermoléculaires dans un modèle supramoléculaire de l'interface des cellules solaires organiques*, plongera vers l'interface donneuse-acceptrice d'une cellule solaire organique. Il apporte grâce à une perspective originale, une compréhension détaillée des mécanismes qui régissent la génération d'électricité à l'échelle moléculaire et desquelles émerge les performances photovoltaïques « macroscopiques » d'une cellule solaire organique.

**Mots clefs.** cellule solaire organique, bulk heterojunction, interface donneur-accepteur, complexe de transfert de charge, porphyrine, transfert d'énergie, transfert d'électrons, énergie solaire, polymère semi-conducteurs.

# Remerciements

*“La thèse est un long sentier solitaire...*

*... que j’ai heureusement parcouru bien entouré”*

Après avoir passé de justesse avec un classement de 80<sup>ème</sup> sur 110 étudiants ma seconde année de baccalauréat de chimie (*i.e.* 2<sup>nde</sup> année de cursus ingénieur en France), j’étais bien loin d’imaginer atteindre un jour les études doctorales. J’exprime donc naturellement ma gratitude envers le Professeur Pierre D. Harvey, mon superviseur, pour la confiance qu’il m’a accordé en prenant le risque de m’engager. De même que pour la totale liberté qu’il m’a par la suite donné dans mon interprétation du projet de recherche. Les petites victoires accomplies sous sa supervision m’ont donné la confiance nécessaire à l’aboutissement de ce travail.

Je remercie également la Professeure Gessie Brisard, présidente-rapportrice de mon comité d’encadrement, de m’avoir accompagnée tout au long de mon parcours et de m’avoir accordé sa confiance en mettant à ma disposition les ressources de son laboratoire. Je voudrais aussi chaleureusement remercier le Professeur Patrick Ayotte, expert interne de mon comité d’encadrement, d’avoir pris le temps de répondre à mes innombrables questions malgré un emploi du temps de directeur de département bien chargé. Sa bienveillance, ses encouragements ont sans nul doute contribué à la réussite de ce doctorat.

Un grand merci à tous les professionnels de recherches et employés de soutiens qui ont participé à ces travaux. Merci à Benoît Couture, de l’atelier mécanique, d’avoir été une source inépuisable de solutions mécaniques à mes problèmes chimiques. Merci à Matthieu Fillon, spécialiste RMN, d’avoir facilité l’exploration de nouvelles techniques de caractérisation RMN. Je remercie également René Gagnon et Michel Trottier pour leurs soutiens lors des démonstrations et l’approvisionnement en eau ultrapure pour mes expériences. Je souhaite aussi remercier Maurice

Luc et François Rivard du magasin de chimie d'avoir mis à disposition tout le « petit » matériel et les quantités industrielles de solvants indispensables à la synthèse organique. Je remercie bien sur Solange Thériault de m'avoir aidé (et d'avoir souvent résolu!) dans mes problèmes administratifs avec sa bonne humeur et gentillesse caractéristique. Un merci spécial à Réal Dubuc, souffleur de verre, d'avoir allégé ma conscience en redonnant vie aux innombrables pièces de verrerie passées irréversiblement entre mes mains. Merci à Charles Bertrand pour sa patience et pour l'enseignement que j'ai pu tirer de nos longues séances « d'exploration » par microscopie électronique des échantillons de graphène. Et finalement, je souhaite particulièrement remercier Paul-Ludovic Karsenti, le professionnel du département que j'ai le plus méticuleusement utilisé au cours de ces 5 années, aussi bien au soccer qu'en absorption transitoire. « *Je ne fais que mon travail* » : son second degré n'a d'égal que sa générosité et l'impeccable qualité de son service photophysique.

Je remercie bien sûr les étudiants qui ont travaillé sur mes projets. Stéphanie Chune, pour avoir su garder sa rigueur et sa bonne humeur malgré mes expériences hasardeuses. Je remercie aussi Ophélie Hetru qui a su affronter trois mois de méthodologie sur une polycondensation sans sourcilier. Sans doute que sans sa contribution, l'article du chapitre 3 n'aurait jamais été accepté dans *The Journal of Organic Chemistry*.

Plus personnellement, je remercie toutes les personnes sans qui ce doctorat n'aurait pas été « aussi facile » qu'il l'a été. À commencer par Clément Wespiser et Vincent St-Onge, mes deux colloqs'; je les remercie de ne pas m'avoir jugé autant qu'ils auraient pu/dû ces trois dernières années. C'est sans oublier Alexandre Fleury et ces fabuleuses traversées du mont Bellevue qui font maintenant partie des légendes locales. Je remercie bien sur les trois étoiles montantes du département de chimie d'avoir « codoctorer » avec moi. Merci à Gabriel Marineau Plante, cette oasis d'humour au sein du laboratoire, d'avoir pris comme devoir personnel de faire au moins une bonne blague de bon goût par jour. Il n'a jamais failli. Je remercie Frank, Ça fait chien, Juvenal pour sa politesse proverbiale: sans lui les plantes du laboratoire, seules témoins de nos manipulations douteuses, n'auraient jamais tenu jusqu'au confinement. Et bien sûr, merci à Adrien, Soupe au lait, Schlachter, qui a su me convaincre d'écrire ce document en Latex.

J'adresse aussi un grand merci aux anciens étudiants du département qui m'ont aidé à me dé-

passer. Adam Langlois, qui a souvent été disponible pour une bonne discussion, une explication sur un appareil ou pour critiquer avec pertinence mes résultats. Un grand merci aussi à Antoine, La légende, Bonnot, de m'avoir accueilli « sous le penchant » à mon arrivée au Québec, son énergie et son amour de Zombicide sont proportionnels à sa bienveillance. Sache que je te pardonne finalement d'avoir utilisé ma réserve d'eau distillée ultrapure  $12\,000\,000\text{ ohm.cm}^{-1}$  pour remplir ton rotavap' sec. Merci à Léo Bucher, feu voisin de bureau, feu voisin de paillasse de m'avoir lancé dans la bonne direction. Son assistance, aujourd'hui encore, est source d'inspiration et laissera sa marque plus loin que ces quelques centaines de pages. Je souhaite aussi chaleureusement remercier quelques « respectables » organiciciens comme Shawn Gallagher-Duval et Samuel Aubert-Nicol de m'avoir encouragé dans mes échecs synthétiques et de m'avoir introduit aux secrets de l'analyse RMN. Sans oublier la plus belle barbe de Sherbrooke, Florian Legros, d'avoir bien voulu me passer le ballon au soccer malgré mon niveau technique questionnable. Encore plus personnellement, je remercie la polyvalente Sarah Delage, docteure, glaciologue, itinérante, vendeuse de fleurs, d'avoir été une amie pendant ces 5 années et de m'avoir suivi dans mes idées les plus pittoresques. Puis finalement, ce doctorat n'aurait pas été pareil sans les deux résidents du Refuge des Brasseurs : le beau Killian Barry, enthousiaste au pelletage de banc de neige, et Isabelle Braud, amoureuse de la cabane.

Je tiens aussi à remercier tous les « petits jeunes » du département qui m'ont fait me sentir un peu plus chez moi chaque jour au département de chimie. Pour n'en citer que quelques-uns: Barbara Martin, Kevin Belles Veines Daoust, Louis Schutz, Charlotte Blasi, Marie Renaudin, Lisa Lahens, Valérie Boucher, Francois-Xavier Teyssiere, Edouard Caron Duval, Josée Maurais « Louiic ! », Jean-Claude Chartrand, JP Fontaine, Tommy Lussier, David Lemire, Inès Delaville, Valerie Charbonneau, Myriam Cliche et bien sûr Donovan Fouere, le meilleur serveur de Sherbrooke, merci d'avoir été des amis voulant bien m'accompagner Chez Hélène, des verres avec qui boire, des épaules avec lesquelles marcher et des bouches avec qui râler à ces mémorables soirées, ô combien nécessaires, pour pleinement apprécier la beauté des sciences fondamentales. Je souhaite aussi plein de succès à nos deux stagiaires, Paul Asselin et Kevin Tanner, dans la continuation de leurs parcours académiques et professionnels.

J'aimerais aussi remercier les personnes qui m'ont aidées à "garder les pieds sur Terre". Ces cinq années ont été facilitées par Nicolas, Binôme, Pialot, ses encouragements et son soutien constant

m'ont poussé à me surpasser. Je souhaite aussi chaleureusement remercier Eric Bévière, le fier kouigna man, et Elia Menardais, la voix de la raison, d'avoir été des amis présents pour moi au long de cette aventure. Je remercie bien sûr Florian Castelot, Micka Berni, Benoît Cuvillier, Aurélien Mercier d'avoir toujours été des modèles de maturité, particulièrement ces 5 dernières années.

Un merci spécial à Antoine Bonnot, Marion Parissier, Charlotte Bonnot et Norbert pour la touche orthographique non-négligeable sur ce travail.

Puis je remercie aussi Myriam Perrot, pour cette rencontre tardive mais importante qui m'a aidée à donner le meilleur de moi-même dans le dernier « sprint » de cette aventure.

Finalement, je remercie ma famille, que j'aime profondément, et qui m'a encouragée pendant ces 5 années. Tout d'abord Bruno, Catherine, Manon, Marine et Mimi pour être venu me voir au Canada, d'avoir su rester à mes côtés et d'avoir été des personnes sur qui compter. Sans le vouloir vous faites désormais aussi partie de ces quelques 300 pages. Je remercie bien sûr Nicolas, mon frère, et Kristell, ma sœur, de m'avoir soutenu dans cette aventure comme ils l'ont toujours fait. Leurs contributions à ces travaux peuvent sembler scientifiquement moins directes, mais elles ont été pour moi des plus importantes. Et simplement, ces travaux ne seraient pas possible sans Jean-Claude et Chantal, mes parents, et sans leurs soutiens indéfectibles et bienveillants dans les bonnes comme dans les mauvaises décisions que je leur ai imposées ces  $\sim 28$  dernières années. C'est grâce à eux que j'ai su résister aux assauts répétés des échecs et apprécier humblement les quelques victoires.

Je finirais par exprimer ma gratitude envers le Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et l'Université de Sherbrooke pour avoir rendu ce projet possible en le finançant.



# Table des matières

<b>SOMMAIRE</b>	<b>iii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>vi</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>xii</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>xvii</b>
<b>LISTE DES EQUATIONS</b>	<b>xxiv</b>
 <b>INTRODUCTION</b>	 <b>1</b>
I.1 Notre relation à l'énergie solaire . . . . .	1
I.2 Les <i>bulk heterojunction</i> , 25 ans d'innovations . . . . .	5
I.2.1 Les jonctions de Schottky : La génération de charge limitante . . . . .	6
I.2.2 Les hétérojonctions planaires : La diffusion d'excitons limitante . . . . .	7
I.2.3 Le PC <sub>61</sub> BM : co-absorption inexistante et faible $V_{oc}$ . . . . .	9
I.2.4 L'accepteur non-fullerène : une complémentarité de l'absorption . . . . .	13
I.2.5 Perspective : quelle distance reste t-il à parcourir pour atteindre le sommet ?	17
I.3 L'interface donneur-accepteur, aux frontières du connu . . . . .	20
I.3.1 D'où provient le $V_{oc}$ ? . . . . .	21
I.3.2 Une multitude d'états CT simultanés . . . . .	30
I.3.3 Finalement que connaît-on de ses propriétés photophysique ? . . . . .	33
I.3.4 Problématique : Une interface inaccessible . . . . .	42
I.4 Objectifs de cette thèse . . . . .	43
 <b>CHAPITRE 1: Introduction à la photophysique</b>	 <b>46</b>
1.1 Introduction à la photophysique . . . . .	46
1.1.1 La bande interdite . . . . .	46
1.1.2 Interaction lumière matière . . . . .	48
1.1.3 Origine structurelle du moment de transition dipolaire . . . . .	54

1.1.4	États singulet ou états triplet ? . . . . .	56
1.2	Photophysique expérimentale . . . . .	59
1.2.1	L'absorption . . . . .	59
1.2.2	L'émission et l'excitation . . . . .	61
1.2.3	Le temps de vie de fluorescence . . . . .	62
1.2.4	Le rendement quantique . . . . .	66
1.2.5	L'absorption transitoire . . . . .	68
1.3	Choix des motifs synthétiques . . . . .	76
1.3.1	Les colorants pyrroliques . . . . .	76
1.3.2	Les diketopyrrolopyrroles . . . . .	80
1.3.3	Les benzoquinones diimine . . . . .	82
1.3.4	Les pérylènes bisimides . . . . .	83
1.3.5	Les indolocarbazoles . . . . .	85
1.3.6	La polycondensation de Sonogashira . . . . .	87

## CHAPITRE 2 : Fonctionnement et propriétés physiques d'une cellule solaire organique 90

2.1	Principe de fonctionnement <i>d'une bulk heterojunction</i> . . . . .	90
2.1.1	Le soleil et le standard d'illumination AM 1.5 . . . . .	91
2.1.2	Le rendement théorique maximum . . . . .	92
2.1.3	La naissance d'un exciton . . . . .	96
2.1.4	La migration de l'exciton . . . . .	97
2.1.5	Briser un exciton . . . . .	100
2.1.6	La morphologie <i>bulk heterojunction</i> . . . . .	101
2.1.7	Perspective énergétique de la conversion de l'énergie solaire . . . . .	105
2.2	Paramètres expérimentaux d'une cellule solaire . . . . .	107
2.2.1	L'efficacité de conversion énergétique (PCE) . . . . .	107
2.2.2	Rendements quantiques photovoltaïques, d'électroluminescence et réflectance . . . . .	109
2.2.3	Les propriétés de transports électroniques . . . . .	110
2.2.4	Probabilité de dissociation, de collection et taux de génération d'un exciton	110
2.2.5	Recombinaisons bimoléculaires et par piège . . . . .	112

## CHAPITRE 3 : Characterization and Minimization of Glaser Competitive Homocoupling in Sonogashira Porphyrin-Based Polycondensation 114

3.1	Le projet . . . . .	114
3.2	L'article publié dans <i>The Journal of Organic Chemistry</i> . <b>2019</b> , 84, 6, 3590–3594.	117
3.2.1	Abstract . . . . .	117
3.2.2	Introduction . . . . .	118
3.2.3	Results and discussion . . . . .	118

3.2.4	Conclusion . . . . .	124
3.2.5	Experimental section . . . . .	124
3.2.6	References . . . . .	127
3.3	Supporting information . . . . .	130
 <b>CHAPITRE 4: A 9.16% Power Conversion Efficiency Organic Solar Cell with a Porphyrin Conjugated Polymer Using a Nonfullerene Acceptor</b>		<b>139</b>
4.1	Le projet . . . . .	139
4.2	L'article publié dans <i>ACS Applied Materials and Interfaces</i> . <b>2019</b> , 11, 31, 28078–28087 . . . . .	142
4.2.1	Abstract . . . . .	142
4.2.2	Introduction . . . . .	143
4.2.3	Results and discussion . . . . .	145
4.2.4	Conclusion . . . . .	156
4.2.5	Experimental section . . . . .	157
4.2.6	References . . . . .	162
4.3	Supporting information . . . . .	168
 <b>CHAPITRE 5: Ultrafast Energy Transfer From Local Exciton To Intermolecular CT States In A Supramolecular Model Of The Donor-Acceptor Interfaces</b>		<b>186</b>
5.1	Le projet . . . . .	186
5.2	L'article soumis dans <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> . <b>2020</b> , 124, 30, 16248–16260 . . . . .	189
5.2.1	Abstract . . . . .	189
5.2.2	Introduction . . . . .	190
5.2.3	Results and Discussion . . . . .	193
5.2.4	Discussion . . . . .	206
5.2.5	Conclusion . . . . .	211
5.2.6	References . . . . .	213
5.3	Supporting information . . . . .	220
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>		<b>279</b>
<b>REFERENCES</b>		<b>284</b>

# Liste des abbréviations

<b>AM 0</b> Spectre solaire simulé après sa traversé de 0 fois l'épaisseur atmosphérique moyenne	<b>CT<sub>1</sub></b> Premier niveau électronique de transfert de charge
<b>AM 1.5</b> Spectre solaire simulé après sa traversé de 1.5 fois l'épaisseur atmosphérique moyenne	<b>CuPC</b> Phtalocyanine de cuivre
<b>AM 2</b> Spectre solaire simulé après sa traversé de 2 fois l'épaisseur atmosphérique moyenne	<b>DAS</b> Spectre de décroissance associé à un temps de vie
<b>AM 3</b> Spectre solaire simulé après sa traversé de 3 fois l'épaisseur atmosphérique moyenne	<b>D</b> Degrés de polymérisation
<b>Å</b> Angstrom ( $10^{-10}$ m)	<b>DFT</b> Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>AsPh<sub>3</sub></b> Triphénylarsine	<b>D-iF</b> Un copolymère formé de deux unités bithienylbenzodithiophène et benzodithiophènedione fonctionnalisés par 0, 2 ou 4 fluors
<b>BC</b> Bande de conduction	<b>DIO</b> 1,8-diiodooctane
<b>BCP</b> Bathocuproïne	<b>diPBI</b> Deux pérylène bisimides couplés par un lien C–C en position baie
<b>β</b> Efficacité de transfert d'électron	<b>DPP</b> Diketopyrrolopyrrole
<b>B</b> Champs magnétique	<b>E<sub>CT</sub></b> Bande interdite de l'état CT
<b>BHJ</b> Morphologie bulk heterojunction	<b>E<sub>DA</sub></b> Écart énergétique entre la LUMO du donneur et la HOMO de l'accepteur
<b>BHJSC</b> Cellule solaire de type bulk heterojunction	<b>E<sub>g</sub></b> Bande interdite
<b>BTP-4Cl</b> Un colorant avec deux motifs indene malonitriles chlorés grêffés un coeur thienothienopyrrolo-thienothienoindole	<b>LE</b> Exciton local
<b>BV</b> Bande de valence	<b>EP</b> Ethynyle porphyrine
<b>C<sub>60</sub></b> [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle	<b>ε</b> Absorptivité molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
<b>C8-ITIC</b> Un colorant fait de deux motifs dicyanoindacène couplés à un coeur indacenodithienothiophène avec deux chaînes alkyles à 8 carbones	<b>ε<sub>r</sub></b> Permittivité électrique du milieu
<b>CBE</b> Couche bloqueuse d'électrons	<b>EQE<sub>EL</sub></b> Le rendement quantique externe d'électro-luminescence
<b>CBT</b> Couche bloqueuse de trous	<b>EQE<sub>PV</sub></b> Le rendement quantique externe photovoltaïque
<b>CCL</b> Coherence crystalline length	<b>E<sub>S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub></sub></b> Écart d'énergie entre les niveaux S <sub>1</sub> et S <sub>0</sub>
	<b>E<sub>S<sub>2</sub>-S<sub>1</sub></sub></b> Écart d'énergie entre les niveaux S <sub>2</sub> et S <sub>1</sub>
	<b>E<sub>S<sub>3</sub>-S<sub>1</sub></sub></b> Écart d'énergie entre les niveaux S <sub>3</sub> et S <sub>1</sub>

<b>État CS</b> État de charges séparées	<b>ITIC</b> Un colorant avec deux motifs indène malonitrile greffés sur un coeur indacène-odithienothiophène
<b>État CT</b> État de transfert de charge	
<b>eV</b> Electronvolt	<b>ITO</b> Oxyde d'indium et d'étain
<b>f</b> Force oscillatrice	<b>JACS</b> Journal of the American Chemical Society
<b>FF</b> Facteur de remplissage	<b>j<sub>sc</sub></b> Densité de courant à court-circuit
<b>fQA</b> Fluoroquinoaniline	<b>k<sub>b</sub>T</b> Energie thermique de l'environnement à la température T
<b>fs</b> Femtoseconde ( $10^{-15}$ s)	<b>k<sub>dexter</sub></b> Constante de vitesse de transmission d'énergie par contact ( $s^{-1}$ )
<b>FTO</b> Oxyde d'étain fluoré	<b>k<sub>ET</sub></b> Constante de vitesse de transfert d'énergie ( $s^{-1}$ )
<b>FTTB-PDI<sub>4</sub></b> Colorant constitué d'un coeur fusionné tétrathienylbenzene greffé de 4 pérylènes diimide	<b>k<sub>et</sub></b> Constante de vitesse de transfert d'électron ( $s^{-1}$ )
<b>GNR</b> Nanorubban de graphène	<b>k<sub>forster</sub></b> Constante de vitesse de transfert d'énergie à distance ( $s^{-1}$ )
<b>GPC</b> Gel permeation chromatography	<b>k<sub>f/p</sub></b> Constante de désactivation radiative par fluorescence ou phosphorescence ( $s^{-1}$ )
<b>GSB</b> Blanchissement de l'état fondamental	<b>kHz</b> Kilohertz ( $1000 s^{-1}$ )
<b>HOMO</b> Orbitale occupée de plus haute énergie	<b>k<sub>isc</sub></b> Constante de désactivation par croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ ( $s^{-1}$ )
<b>Hz</b> Hertz ( $1 s^{-1}$ )	<b>k<sub>nr</sub></b> Constante de désactivation non radiative ( $s^{-1}$ )
<b>ICT</b> Transfert de charge intramoléculaire	<b>k<sub>p</sub></b> Constante de désactivation radiative par phosphorescence ( $s^{-1}$ )
<b>ICz</b> Indolocarbazole	<b>λ</b> Energie de réorganisation
<b>ICzRd2</b> Colorant avec un coeur indolocarbazole, deux espaceurs conjugués benzothiadiazoles et deux motifs ethyl rhodanines à chaque extrémité	<b>λ<sub>em</sub></b> Longueur d'ondes d'émission
<b>IEIC</b> Colorant avec deux motifs indénomalonitriles greffés sur un coeur indacène-odithienothiophène	<b>λ<sub>exc</sub></b> Longueur d'ondes d'excitation
<b>IPCE</b> Conversion photon incident en électron	<b>L<sub>D</sub></b> Longueur moyenne de diffusion d'un exciton avant recombinaison
<b>IQE</b> Rendement quantique interne photovoltaïque	<b>LUMO</b> Orbitale inoccupée de plus basse énergie
<b>IR</b> Infrarouge	<b>Me</b> Groupement méthyle
<b>IT-4F</b> Un colorant avec deux motifs indène malonitrile fluoré greffés sur un coeur indacène-odithienothiophène	<b>MEH-PPV</b> Poly[2-méthoxy-5-1,4-phénylène-vinylène]

<b>MHz</b> Mégahertz ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ )	<b>PC<sub>61</sub>BM</b> [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle
<b>M<sub>n</sub></b> Masse moléculaire en nombre ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	<b>PCBM</b> [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
<b>MO</b> Orbitales moléculaires	<b>PCDTBT</b> Un copolymère formé de deux unités carbazoles et benzothiadiazoles pontés par un thiophène
<b>Molécule T</b> Colorant avec deux motifs cyano vinylenes nitrophenyles greffés sur un coeur dihexyloxy-p-phenylenevinylene par l'intermédiaire de deux espaceurs thiophènes	<b>PCE</b> Efficacité de conversion d'une cellule solaire
<b><math>\mu</math></b> Moment de transition dipolaire	<b>PDBTT-F-TT</b> Un copolymère de deux unités benzodithiophène et dithiophène fluorés
<b>M<sub>w</sub></b> Masse moléculaire en poids ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	<b>PDBT-TF</b> Un copolymère formé de deux unités dithienobenzodithiophène et benzodithiophènedione
<b>n</b> Indice de réfraction	<b>PFN</b> Polyfluorène
<b>nm</b> Nanomètre ( $10^{-9} \text{ m}$ )	<b><math>\Phi_{EL}</math></b> Rendement quantique d'électroluminescence
<b>NREL</b> Le national renewable energy laboratory (Département de l'énergie renouvelable aux Etats-Unis)	<b><math>\Phi_f</math></b> Rendement quantique de fluorescence
<b>ns</b> Nanoseconde ( $10^{-9} \text{ s}$ )	<b><math>\Phi_{f/p}</math></b> Rendement quantique de fluorescence ou de phosphorescence
<b>OFET</b> Transistors à effet de champs organique	<b><math>\Phi_p</math></b> Rendement quantique de phosphorescence
<b>OLED</b> Diode électroluminescente organique	<b>PHJ</b> Hétérojonction planaire
<b>OMe</b> Groupement méthoxy	<b>P<sub>in</sub></b> Puissance lumineuse à laquelle est exposé un dispositif solaire
<b>OSC</b> Cellule solaire organique	<b>pKa</b> Constante d'acidité
<b>P3HT</b> Polyhexylthiophène	<b>PM6</b> Un copolymère formé de deux unités bithienylbenzodithiophène et benzodithiophènedione
<b>P3TEA</b> Un copolymère benzothiadiazole et thiophène portant des chaines solubilisante sur des groupements carboxyliques	<b>PPC6</b> Un copolymère éthylnyle porphyrine et dibenzoyl hexane
<b>PBDP-T-SF</b> Un copolymère formé de deux unités bithienylbenzodithiophène fluorés et benzodithiophènedione	<b>PPDPP</b> Un copolymère éthylnyle porphyrine et diketopyrrolopyrrole
<b>PBDP-TF</b> Un copolymère formé de deux unités bithienylbenzodithiophène et benzodithiophènedione	<b>PPFQ</b> Un copolymère éthylnyle porphyrine et fluoroquinoaniline
<b>PBI</b> Pérylène bisimide	<b>PPI</b> Un pérylène bisimide couplé avec deux pyrènes
<b>PC<sub>61</sub>BM</b> [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle	

<b>PPPyDPP</b> Un copolymère formé de porphyrineq et de dérivés pyridine de diketopyrrolopyrrole	<b>TMEP</b> Pérylène tétraméthyle ester
<b>ps</b> Picoseconde ( $10^{-12}$ s)	<b>TPPz-PDI<sub>4</sub></b> Un colorant avec 4 pérylènes bisimides greffés sur une pyrazine par des ponts phényles
<b>PSI</b> Photosystème 1	<b>TPT10</b> Un colorant avec deux motifs indène malonitrile bromés greffés un coeur thienothiènopyrrolo-thienothiènoindole
<b>PSII</b> Photosystème 2	<b><math>\mu</math>s</b> Microseconde ( $10^{-6}$ s)
<b>PTB7</b> Un copolymère de benzodithiophène et de thienothiophène	<b>UV</b> Ultraviolet
<b>PTB7-TH</b> Un copolymère de bithienylbenzodithiophène et de thienothiophène fluoré	<b>V<sub>oc</sub></b> Potentiel électrique à courant nul
<b>PTB7-TH</b> Un copolymère de quinoxaline fluoré et de thiophène	<b>Y6</b> Un colorant avec deux motifs indène malonitrile fluorés greffés un coeur thienothiènopyrrolo-thienothiènoindole
<b>RGO</b> Graphène réduit chimiquement	
<b>RMN</b> Résonnance magnétique nucléaire	
<b>S</b> Multiplicité de spin	
<b>S<sub>0</sub></b> État fondamental	
<b>S<sub>1</sub></b> Premier état excité singulet	
<b>SA</b> Additif de solvant	
<b>SCLC</b> courant limité de charge d'espace	
<b><math>\sigma^+</math></b> Forte déficience électronique	
<b><math>\sigma^-</math></b> Forte densité électronique	
<b>T<sub>1</sub></b> Premier état excité triplet	
<b>TA</b> Absorption transitoire	
<b><math>\tau_i</math></b> Temps de vie de l'espèce i	
<b><math>\tau_{s_1}</math></b> Temps de vie de l'état S <sub>1</sub>	
<b>TD-B3LYP/6-31g*</b> Fonctionnelle B3LYP et set de base 6-31g utilisés lors de calculs théoriques	
<b>TEA</b> Triéthylamine	
<b>TEM</b> Microscope électronique à transmission	
<b>THF</b> Tétrahydrofurane	

# Liste des figures

- Figure 1.** Évolution des PCE records certifiés NREL de 2001 à 2019 (carrés blancs: dispositifs fullerène; carré violet: dispositifs non-fullerènes) et évolution du nombre de résumés incluant la notion “*bulk heterojunction*” (vert) et la notion “non-fullerène” (violet) extrait de la base de donnée Scifinder par année (incluant les brevets et résumés de conférences ACS). ..... 5
- Figure 2.** Structure du polythiophene utilisé par Glenis *et al.* dans leur jonction de Shottky en 1984. Architecture d’une jonction de Shottky avec la recombinaison d’exciton majoritaire devant les dissociations électrons/trous ..... 6
- Figure 3.** Structure du donneur et de l’accepteur, une phtalocyanine de cuivre et un dérivé pérylène bisimide, et la morphologie de la cellules solaire de type hétérojonctions planaire développée par Tang..... 8
- Figure 4.** Structure du donneur (violet), le MEH-PPV, et de l’accepteur (bleu), le PC<sub>60</sub>BM utilisé dans la première *bulk heterojunction*. Morphologie de la couche active. En vert l’interface donneur-accepteur..... 10
- Figure 5.** Haut: Image 3D d’un mélange de type *bulk heterojunction* obtenu par tomographie TEM vue du dessus. Bas: Vue de perspective. La phase pure en donneur (polymère) est en blanc tandis que celle pure en accepteur (PC<sub>70</sub>BM) est noire. Les cercles rouges correspondent à de zones mortes de polymère pure isolé dans un domaine de (PC<sub>70</sub>BM). Image modifiée de la littérature. .... 11
- Figure 6.** Structures de trois polymères donneurs: P3HT, PCDTBT et PTB7. Les PCE rapportés le sont avec les accepteurs respectifs: PC<sub>61</sub>BM, PC<sub>71</sub>BM et PC<sub>70</sub>BM..... 11
- Figure 7.** Absorptivité du PC<sub>61</sub>BM (ligne noire) comparé à la répartition du spectre solaire (standard AM1.5, ligne bleu). .... 12
- Figure 8.** Structures de trois accepteurs utilisés avec succès: TMEP, PDI et PPI. Les PCE rapportés ont été obtenus de couches actives D : A faites avec les donneurs respectifs P3HT, un polycarbazole et une petite molécule nommée “molécule T”..... 14
- Figure 9.** Structures de trois accepteurs utilisés: diPBI, TPPz-PDI<sub>4</sub> et FTTB-PDI<sub>4</sub>. Les PCE rapportés ont été obtenus d’une couche active D:A fait avec les donneurs respectifs PBDTT-F-TT, TPPZ-PDI et P3TEA..... 16
- Figure 10.** Structures de trois accepteurs de type cycles fusionés: IEIC, IT-4F et BTP-4Cl. Les PCE rapportés ont été obtenus de couches actives D:A faite avec les donneurs respectifs PTB7-TH, PBDB-T-SF et PBDP-TF..... 17
- Figure 11.** Structures des donneurs et accepteurs utilisés dans des *bulk heterojunctions* à jonction simple avec des PCE rapportés supérieurs à 15% de 16.4, 15.1, 16.5 et 16.3%. ..... 18
- Figure 12.** Schéma représentant les pertes d’énergies restantes dans les dispositifs solaires organiques (e: charge électrique élémentaire). Image modifiée de la littérature..... 19
- Figure 13.** (a) Schéma d’une cellule solaire de type *bulk heterojunction* en fonctionnement. (b)



Interface qui est influencée par son environnement local à l'échelle microscopique et (c) qui à l'échelle moléculaire est constituée d'une population hétéroclites de complexes intermoléculaires de transfert de charge. Image modifiée de la littérature. .... 20

**Figure 14.** Schéma représentant (a) les orbitales frontières d'un complexe de transfert de charge (*i.e.* l'état CT) qui définit  $E_{DA}$  (D = donneur; A = accepteur), et (b)  $E_{CT}$  obtenu expérimentalement par la bande interdite de l'état CT. .... 22

**Figure 15.** Graphes montrant la convergence de  $V_{oc}$  vers  $E_{CT}$  lorsque  $T \rightarrow 0$  K pour 4 types de couches actives basées sur trois polymères donneurs: MDMO-PPV (1:4 en masse), P3HT (1:1) et APFO3 (1:4 et 1:1) couplés à l'accepteur PC<sub>61</sub>BM. Image modifiée de la littérature. .... 23

**Figure 16.** (a) Graphe montrant la corrélation entre l'augmentation des pertes de voltages non radiatives  $V_{nr}$  avec la diminution de l'énergie  $E_{CT}$  de l'état CT. Études sur 100 combinaisons donneur-C<sub>60</sub> différentes rapporté par Benduhn *et al.* en 2017 dans Nature Energy. (b) Puits de potentiel de l'état fondamental et de l'état CT en fonction de l'énergie  $E_{CT}$  relative qui les séparent. Les niveaux 0  $\rightarrow$  6 représentent les niveaux vibrationnels (ligne noires) avec leur fonctions d'onde (surface grises). .... 24

**Figure 17.** Schéma représentant (a) les orbitales frontières d'un complexe de transfert de charge (*i.e.* l'état CT) qui définit  $\Delta E_{HOMO}$  (D = donneur; A = accepteur), et (b)  $\Delta E_{S_1-CT}$  obtenu expérimentalement par la différence de bande interdite entre l'exciton local et l'état CT. .... 26

**Figure 18.** (a) Structure de D-*i*F. (b) Alignement des niveaux d'énergies permettant la formation des 9 couches actives différentes. (c) Spectres EQE<sub>PV</sub> (lignes avec symboles) et EQE<sub>EL</sub> (lignes) des 9 couches actives formées des trois accepteurs D-0F, D-2F, D-4F (violet, orange, vert) avec les trois accepteurs C8-ITIC, IT-4F, et PC<sub>70</sub>BM (cadre gauche, milieu, droit). En jaune l'émission de l'accepteur seul. Image modifiée de la littérature. .... 27

**Figure 19.** Schéma représentant les puits de potentiel d'un modèle du complexe intermoléculaire de transfert de charge à trois états pour un complexe intermoléculaire fortement hybridé avec son exciton local (a) et non hybridé (b). Courbes énergie-potentiel de l'exciton local (LE), de l'état CT (D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>) et de l'état fondamental (DA). .... 29

**Figure 20.** Schéma de la morphologie locale de l'interface et représentation des orbitales frontières de l'état CT en fonction du type de contact à l'interface: contact de côté (a) ou faciale (b). Images modifiées de la littérature. .... 31

**Figure 21.** Émission de CT<sub>1</sub> et CT<sub>2</sub> correspondant à l'émission d'un état CT formé respectivement dans un environnement amorphe et cristallin. Image modifiée de la littérature. .... 32

**Figure 22.** (a) Structure des isomères structuraux utilisés. (b) Spectres d'émissions des états CT d'une couche active polymère : PCBM 2:3 avec une augmentation progressive du taux de polymère amorphe de 0 à 100% du contenu total en polymère. Image modifiée de la littérature. .... 33

**Figure 23.** (a) Schéma représentant les courbes de potentielles d'un exciplexe et de ses constituants libre à l'état fondamental (b) comparaison des spectres d'émission du donneur, de l'accepteur et de l'exciplexe. .... 34

<b>Figure 24.</b> Spectres $EQE_{PV}$ et $EQE_{EL}$ typiques utilisés pour appliquer un fit Gaussien sur les bandes de plus faibles absorption et sur les bandes d'émission donnant accès au niveau d'énergie $E_{CT}$ de la bande de transfert de charge présente à l'interface de la cellule solaire de type <i>bulk heterojunction</i> . . . . .	36
<b>Figure 25.</b> Exemples de fits Gaussiens appliqués sur trois exemples de couches actives de <i>bulk heterojunctions</i> provenant d'articles dans <i>Advanced Materials</i> (2019), de <i>Nature Materials</i> (2019) et de <i>Nature Communication</i> (2019). . . . .	37
<b>Figure 26.</b> Structure du PDBT-TF et BTP-XF utilisés dans les couches actives. X représente le nombre d'atomes de fluor couplés à chacune des extrémités de l'accepteur. Spectres d'émission des couches actives PDBT-TF : BTP-XF ( $X = 0, 1, 2, 3$ ) associées au caractère CT de la transition électronique du complexe CT allant de 25% à 48%. Image modifiée de la littérature. . . . .	39
<b>Figure 27.</b> Orbitales frontieres (HOMO en rouge, LUMO en bleu) calculée sur un complexe intermoléculaire de transfert de charge oligomère:PC <sub>71</sub> BM. Image modifiée de la littérature. . . . .	40
<b>Figure 28.</b> Simulation d'un complexe intermoléculaire de transfert de charge constitué d'une molécule donneuse DRTB-T et de deux molécules acceptrices IT-4F. En rouge et bleu sont respectivement les localisations spatiales des électrons et des trous. Images modifiées de la littérature. . . . .	41
<b>Figure 29.</b> (a) Remplissage des orbitales moléculaires d'une molécule par des électrons. (b) La HOMO et la LUMO, les deux orbitales frontières à l'origine de la bande interdite. . . . .	47
<b>Figure 30.</b> Représentations des niveaux d'énergie: (a) d'un métal (b) d'un isolant et (c) des semi-conducteurs organiques et inorganiques. En vert le niveau de Fermi, en pointillés bleus la catégorie matériaux développés dans ces travaux. BC: Bande de conduction; BV: bande de valence. . . . .	48
<b>Figure 31.</b> Représentation du processus d'absorption d'un photon d'énergie E par un colorant de bande interdite $E_g$ et promotion d'un électron de la HOMO vers la LUMO. . . . .	49
<b>Figure 32.</b> Représentation des oscillations du champ électrique et magnétique d'un photon selon un plan de polarisation se propageant dans un milieu. . . . .	50
<b>Figure 33.</b> (a) Représentation des moments de transition dipolaire $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ du pyrène et (b) niveaux d'énergies associés à ces deux moments de transitions dipolaires . . . . .	51
<b>Figure 34.</b> Représentation du phénomène d'absorption de la lumière par la résonance entre deux dipôles oscillateurs: le photon et l'électron de la molécule de pyrène impliquée dans la transition associée au moment de transition dipolaire $\vec{\mu}$ . . . . .	52
<b>Figure 35.</b> Représentation des processus d'absorption, de relaxation environnementale et de désactivation radiative ou non-radiative d'une molécule. . . . .	53
<b>Figure 36.</b> (a) Représentation d'une manière possible pour diminuer l'écart énergétique de la bande interdite d'hydrocarbures polycycliques aromatiques ( $n = 1 \rightarrow n = 6$ ) avec l'augmentation de la taille du système conjugué. (b) Spectres d'absorption montrant le déplacement vers le rouge de l'absorption lors de l'extension d'un système conjugué. Spectres obtenus de la base de données	

Photochemcad.....	55
-------------------	----

**Figure 37.** (a) Représentation d’une autre manière possible pour diminuer l’écart de la bande interdite par interaction de transfert de charge intramoléculaire (ex: le colorant squarylium). (b) Spectres d’absorption et d’émission montrant le déplacement vers le rouge de l’absorption. Spectres obtenus de la base de données Photochemcad..... 55

**Figure 38.** (a) Électron ayant un spin haut ou un spin bas. (b) États singulet correspond à deux électrons avec couplage de spin et état triplet correspondant à deux électrons ayant leur spin découplés..... 56

**Figure 39.** Diagramme de Jablonski..... 57

**Figure 40.** Représentation schématique d’un spectromètre UV-visible faisant l’acquisition du spectre d’absorption d’un échantillon de concentration  $C$  à la longueur d’onde  $\lambda$ ..... 60

**Figure 41.** (a) Représentation d’un spectre d’absorption d’une molécule. Dans les axes  $y$ , l’intensité de l’absorption en epsilon (axe gauche) et en force oscillatoire  $f$  (axe droit). (b) Exemple d’un spectre d’extinction molaire d’une molécule à base de porphyrine montrant deux transitions électroniques, une  $S_0 \rightarrow S_1$  permise et une  $S_0 \rightarrow S_2$  totalement permise..... 60

**Figure 42.** Schéma du fonctionnement d’un spectromètre en mode mesure d’un spectre d’émission. Exemple d’un spectre de fluorescence (ligne rouge) accompagné de son spectre d’absorption (noir) d’un dérivé de porphyrine..... 61

**Figure 43.** Schéma du fonctionnement d’un spectromètre en mode mesure d’un spectre d’excitation. Exemple d’un spectre d’excitation (ligne bleue) accompagné de son spectre d’absorption (noir) et de fluorescence (rouge) d’un dérivé de porphyrine..... 62

**Figure 44.** Graphique représentant l’évolution de l’intensité de l’émission en fonction du temps. Obtention du temps de vie de l’exciton  $S_1$  d’un colorant par régression linéaire de l’intensité de la fluorescence résolue en temps..... 64

**Figure 45.** Schéma représentatif de l’utilisation de la fluorescence comme sonde de l’exciton. Le baril représente l’état excité, l’eau sa population, le robinet la population convertie en émission et la fuite les possibles chemins détournés qui pourraient tarir le débit de fluorescence au robinet..... 65

**Figure 46.** Schéma du principe de fonctionnement de la mesure du temps de vie d’émission dans un spectromètre de fluorescence. Exemple d’un graphe rapportant le temps de vie avec le signal résolu en temps de la fluorescence d’un colorant (orange) et du pulse du laser (bleu) avec la régression linéaire et ses résidus (noir)..... 65

**Figure 47.** Pondérance relative des relaxations radiatives et non-radiatives dans la désactivation de l’exciton  $S_1$  déterminées par le rendement quantique..... 66

**Figure 48.** (a) Sphère d’intégration analysant le blanc et un échantillon de colorant. (b) L’émission de Rayleigh et l’émission du colorant permettent l’obtention du rendement quantique d’émission..... 68

**Figure 49.** Disposition des faisceaux de pompe et de sondes qui donne l’absorption différentielle d’un échantillon..... 69

<b>Figure 50.</b> Diagrammes d'états présentant les mesures "juste sonde" (OFF) et "pompe + sonde" (ON). Absorption différentielle découlante de la différence d'absorption entre ces deux mesures. ....	70
<b>Figure 51.</b> Spectre d'absorption transitoire (à gauche). Les 4 cas extrêmes d'une expérience d'absorption transitoire: arrivée de la sonde avant le pulse, pendant le pulse, juste après le pulse et arrivée de la sonde vers la fin de l'expérience (à droite). ....	71
<b>Figure 52.</b> (a) Spectre d'absorption transitoire 3D déconvolué en (b) ses spectres de décroissance associée. (c) Chaque spectre de décroissance associé décroît selon une catégorie de durée de vie et mets en avant l'absorption des espèces entrant en jeu dans chaque domaine temporel. ....	73
<b>Figure 53.</b> Schéma représentant la relation entre le GSB et les différents transients comme $S_1$ , $T_1$ et $CT_1$ produit par un colorant à l'état excité. ....	74
<b>Figure 54.</b> Schéma représentant un mécanisme de transfert d'énergie et un transfert d'électron représenté par des transferts électroniques aux orbitales frontières. Différence de GSB des donneurs et accepteurs d'un spectre d'absorption transitoire entre un mécanisme de transfert d'énergie et un mécanisme de transfert d'électron. ....	75
<b>Figure 55.</b> Les deux types de porphyrines utilisés dans les chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse. ....	77
<b>Figure 56.</b> (a) Spectres d'absorption et de fluorescence (émission) d'une porphyrine de zinc non substituée rapportée au spectre solaire. Spectres obtenus de la base de données Photochemcad. (b) Représentation des deux moments dipolaires $\mu_1$ et $\mu_2$ qui sont à l'origine des transitions électroniques $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$ , respectivement. ....	78
<b>Figure 57.</b> Structure du corps bodipy utilisé dans le chapitre 5 de cette thèse. ....	78
<b>Figure 58.</b> (a) Évolution du spectre d'absorption du chromophore bodipy en fonction de l'extension de sa conjugaison. Données extraites des travaux de Bucher <i>et al.</i> (b) Orientations des moments de transition sur un chromophore bodipy avec et sans extension de conjugaison. ....	79
<b>Figure 59.</b> Structure du corps dikettopyrrolopyrrole utilisé dans les chapitres 4 et 5 de cette thèse. ....	80
<b>Figure 60.</b> (a) Spectres d'absorption et d'émission (fluorescence) d'un benzène-DPP comparé au spectre solaire. (b) Émission d'un DPP adsorbé sur silice et excité par une irradiation UV. ....	81
<b>Figure 61.</b> Structure du corps tétrafluorobenzoquinone diimine utilisée dans le chapitre 3 de cette thèse. ....	82
<b>Figure 62.</b> Spectre d'absorption d'une benzoquinone diimine avec 4 substituants $X = 4J, 4F, 4Cl$ ou $2Cl/2CN$ rapporté au spectre solaire. Les données de $X = 4H, 4F$ et $4Cl$ proviennent de l'article de Kenny <i>et al.</i> Le spectre de $2Cl/2CN$ est une extrapolation de mémoire de son spectre d'absorption. ....	83
<b>Figure 63.</b> Structure du corps pérylène bisimide utilisé dans le chapitre 5 de cette thèse. ....	84
<b>Figure 64.</b> (a) Spectres d'absorption et d'émission (fluorescence) d'un pérylène bisimide rapporté au spectre solaire. Spectres obtenus de la base de données Photochemcad. (b) Représen-	

tation du moment de transition dipolaire $\mu_1$ à l'origine de la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ ...	84
<b>Figure 65.</b> Structure de l'accepteur ICzRd <sub>2</sub> utilisé dans le chapitre 4 de cette thèse. ....	85
<b>Figure 66.</b> Spectres d'absorption et d'émission (fluorescence) d'ICzRd <sub>2</sub> (en film) comparés au cœur indolocarbazole seul (CHCl <sub>3</sub> ). Spectres respectivement modifiés de l'article de Suman <i>et al.</i> et de Belletête <i>et al.</i> <i>ICT = transfert de charge intramoléculaire.</i> .....	86
<b>Figure 67.</b> Structure type d'un donneur et d'un accepteur préparés pour la synthèse d'un polymère conjugué.....	87
<b>Figure 68.</b> Cycles du palladium (haut) et du cuivre (bas) d'une polycondensation de Sonogashira. ....	88
<b>Figure 69.</b> Irradiance solaire simulée d'un corps noir à 6000 K, des standards ASTM AM 0 et ASTM AM 1.5 (lumière directe + dispersée). <i>Sources des données ASTM : site NREL.</i> .....	92
<b>Figure 70.</b> Graphique représentation une augmentation du nombre de photons pouvant être absorbés par une cellule solaire par la bande interdite décroissante du semi-conducteur utilisé. Image modifiée de la littérature.....	93
<b>Figure 71.</b> Évolution des meilleurs rendements homologués au fil des ans par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). <i>Sources: site NREL, graphique actualisé 2020.</i> ....	95
<b>Figure 72.</b> Niveaux d'énergies d'un exciton de Wannier-Mott dans un semi-conducteur inorganique (Ex: le silicium) et dans un semi-conducteur organique (Ex: du poly-3-hexythiophene). ....	96
<b>Figure 73.</b> Diffusion d'un exciton de Wannier-Mott dans un semi-conducteur inorganique (Ex: le silicium) et diffusion d'un exciton de Frenkel dans un semi-conducteur organique (Ex: du poly-3-hexythiophene).....	97
<b>Figure 74.</b> Migration d'un exciton suivant un mécanisme de transfert d'énergie de type Dexter (gauche) et Förster (droite).....	98
<b>Figure 75.</b> Nombre de colorants rapportant des longueurs de diffusion d'excitons singulet ( $S_1$ ) ou triplet ( $T_1$ ) en nm dans des phases pures polycristallines ou amorphes. Valeurs rapportées en 2015 dans la review de Mikhnenko <i>et al.</i> .....	100
<b>Figure 76.</b> Schéma représentant la séparation de l'électron du trou d'un exciton entre un donneur (D) et un accepteur (A) selon deux mécanismes. (a) Un mécanisme de transfert d'électron lorsque l'exciton est formé dans le matériau donneur (D*). (b) Un mécanisme de transfert de trou lorsque l'exciton est formé dans le matériau accepteur (A*). (c) Ces deux mécanismes donnent lieu à une séparation de charge. ....	102
<b>Figure 77.</b> Structure d'une cellule solaire organique de type <i>bulk heterojunction</i> . De haut en bas: la cathode d'oxyde d'étain fluoré, la couche bloqueuse d'électrons, la couche active de matériaux donneurs et accepteurs interpénétrés avec une morphologie <i>bulk heterojunction</i> , la couche bloqueuse de trou et l'anode d'aluminium. ....	103
<b>Figure 78.</b> Alignements des orbitales frontières des différents matériaux d'une <i>bulk heterojunc-</i>	

<i>tion</i> .....	103
<b>Figure 79.</b> Schéma représentant les quatres étapes du cycle de vie d'un exciton formé soit dans une section efficace ou soit dans une section morte d'un dispositif solaire organique possédant une morphologie de type <i>bulk heterojunction</i> .....	105
<b>Figure 80.</b> Schéma représentant la perspective énergétique du fonctionnement d'une cellule solaire allant de la formation d'un exciton $S_1$ à la séparation des charges et production d'un courant électrique avec une différence de potentiel $qV_{oc}$ équivalent à la différence de niveau d'énergie de Fermi entre l'anode et la cathode. ....	106
<b>Figure 81.</b> Courbe courant-potentiel (bleu) et puissance délivrée par le module solaire (rouge). La surface verte correspond au maximum de puissance qu'un dispositif idéal pourrait délivrer. La surface bleute la puissance maximale expérimental observée. ....	108
<b>Figure 82.</b> $EQE_{PV}$ (vert), $EQE_{EL}$ (rouge), IQE (noir) et réflectance (bleu) d'une cellule solaire sous illumination. ....	110
<b>Figure 83.</b> Étape de collection des charges puis étape de saturation qui permettent l'obtention de la densité de courant à saturation $J_{phsat}$ à partir d'un graphe potentiel imposé - courant. ....	111

# Liste des équations

<b>Équation 1.</b> Dépendance en température du voltage à courant nul $V_{oc}$ et sa relation avec la bande interdite du complexe de transfert de charge $E_{CT}$ .....	22
<b>Équation 2.</b> Calcul des pertes de voltages radiatives $V_r$ et non radiatives $V_{nr}$ . ....	23
<b>Équation 3.</b> Prédiction de l'absorption $\sigma(E)E$ d'un complexe de transfert de charge. ....	35
<b>Équation 4.</b> Prédiction de l'émission $\frac{I_f}{E}$ d'un complexe de transfert de charge.....	35
<b>Équation 5.</b> Calcul de $E_{CT}$ à partir de spectres $EQE_{PV}$ et $EQE_{EL}$ . ....	37
<b>Équation 6.</b> Loi de Beer-Lambert. ....	59
<b>Équation 7.</b> Relation entre l'absorbance et la transmittance. ....	59
<b>Équation 8.</b> Décroissance $\frac{dS_1}{dt}$ de l'état excité $S_1$ . ....	63
<b>Équation 9.</b> Évolution temporelle de la population de l'état $S_1$ en fonction des désactivations radiatives $k_f$ et non radiatives $k_{nr}$ . ....	63
<b>Équation 10.</b> Évolution temporelle de la population de l'état $S_1$ en fonction de son temps de vie $\tau_{S_1}$ ....	63
<b>Équation 12.</b> Évolution temporelle de l'intensité d'émission $I(t)$ d'un colorant. ....	66
<b>Équation 13.</b> Rendement quantique $\Phi_f$ d'un colorant.....	67
<b>Équation 14.</b> Détermination des taux de désactivation radiatifs $k_f$ et non-radiatifs $k_{nr}$ à partir du rendement quantique $\Phi_f$ .....	67
<b>Équation 15.</b> Calcul de la transmission transitoire $\Delta t$ à partir des paramètres pompes-sondes expérimentaux.....	70
<b>Équation 16.</b> Équation de déconvolution d'un spectre d'absorption transitoire en n spectres de décroissances associés.....	72
<b>Équation 17.</b> Équation décrivant le fonctionnement d'une cellule solaire organique.....	91
<b>Équation 18.</b> Taux de transfert d'énergie $k_{Förster}(d)$ selon un mécanisme de transfert à distance de type Förster.....	98
<b>Équation 19.</b> Taux de transfert d'énergie $k_{Dexter}(d)$ selon un mécanisme de transfert par contact de type Dexter. ....	99
<b>Équation 20.</b> Calcul du PCE.....	107
<b>Équation 21.</b> Calcul du FF. ....	107
<b>Équation 22.</b> Équation montrant la relation entre le $J_{sc}$ et le $V_{oc}$ .....	108

<b>Équation 23.</b> Équation décrivant la relation entre la densité de courant $J$ et la mobilité des porteur de charge $\mu$ . . . . .	110
<b>Équation 24.</b> Probabilité de collection $P_{\text{coll}}$ et de dissociation $P_{\text{diss}}$ d'un exciton. . . . .	111
<b>Équation 25.</b> Taux de génération d'un exciton $G_{\text{max}}$ . . . . .	112
<b>Équation 26.</b> Relation entre $V_{\text{oc}}$ et $P_{\text{IN}}$ donnant accès au coefficient $\alpha$ . . . . .	112
<b>Équation 27.</b> Simplification de la relation entre $V_{\text{oc}}$ et $P_{\text{IN}}$ donnant accès au coefficient $\alpha$ . . . . .	113



# INTRODUCTION

## I.1 Notre relation à l'énergie solaire

La conversion de l'énergie solaire en énergie stockée chimiquement fut pendant 2.45 milliards d'années un monopole du monde végétal. Ces années d'évolutions ont perfectionné le mécanisme biologique responsable de la conversion de l'énergie solaire à travers les systèmes photosynthétiques I et II (PSI et PSII) et les autres protéines « photovoltaïques » omniprésentes dans tous les organismes photosynthétiques du monde végétale/bactérien. Une plante absorbe 37% de l'énergie du spectre solaire<sup>2</sup> et la photosynthèse permet de stocker 3-6% l'énergie solaire en biomasse.<sup>3</sup> Dans un cas idéal comme le maïs,  $\frac{1}{4}$  de cette masse est composée de masse « comestible » (sucres, amidon).<sup>4</sup> Un rapide bilan avance donc que 1-2% de l'énergie solaire est transformée en nourriture : la partie comestible. Et 2 à 4% est transformée sous forme de biomasse (feuilles, tiges, racines) : la partie combustible. Ces deux parties forment la base de notre exploitation du végétal.

Ce n'est donc pas étonnant que notre société soit intimement liée aux processus de conversion d'énergie solaire. Déjà au 18<sup>ème</sup> siècle l'agriculture est au cœur de l'économie. Du point de vue des économistes de cette époque, la surface de terre consacrée à l'agriculture est la limite haute de la croissance.<sup>5</sup> En effet, cette surface permet de sécuriser une partie de l'énergie solaire sous forme de biomasse comestible et combustible. Un paysan moyen du 18<sup>ème</sup> siècle permet à 4 personnes de subsister (auto-subsistance). Et pour les économistes classiques de l'époque, une croissance continue n'est ni possible ni désirable.<sup>6</sup> Car il est pensé avec pragmatisme, qu'à toute période de croissance se suit une période de décroissance. Celle-ci est alors associée aux famines et aux disettes ce qui retourne la société à un état pire que « l'état initial ».<sup>7</sup>

Ces notions économiques sont balayées à l'arrivée des deux révolutions industrielles. Celles-ci apportent successivement le charbon puis le pétrole/le gaz. Ces sources d'énergie à haute teneur énergétique massive et facilement transportables propulsent notre société dans une croissance continue. Le succès de cette croissance repose sur : 1) une énergie peu chère et disponible en grande quantité et 2) à une sécurité alimentaire indirectement liée à une agriculture productive grâce à la chimie et à l'énergie. D'un côté, la chimie amène avec elle les fertilisants et crée dans son sillage l'agro-industrie. De l'autre, la mécanisation de l'agriculture, gourmande en énergie bon marché, fait qu'en 2010 un fermier américain moyen produit maintenant de quoi faire vivre 100-200 personnes.<sup>8</sup> Mais cette croissance continue repose sur le pétrole, charbon et le gaz et donc sur une énergie qui semble, à l'époque, « illimitée ». Ces trois sources de matières fossiles existent pourtant en quantités finies. Le pic pétrolier, qui correspond au maximum de production de pétrole atteignable, est attendu dans les 20 prochaines années. Le pic de phosphate nécessaire pour la production d'engrais, dont est friand l'agriculture intensive, est prévu courant 2030.<sup>9</sup> Corrélié à une population croissante, la sécurité alimentaire et énergétique ne semblent plus être des garanties à long terme et amène la perspective d'une inévitable transition.

En reprenant le point de vue des économistes classiques du 18<sup>ème</sup> siècle, on utilise toujours la photosynthèse. Le pétrole, le charbon et le gaz sont des produits de la photosynthèse à la différence qu'ils ont été géologiquement stockés pendant des millions d'années dans les sous-sols. Donc, aujourd'hui, la photosynthèse est toujours consommée, mais à crédit. En 1800, était consommé une année de photosynthèse par an. Maintenant, en plus de l'exploitation annuelle de photosynthèse par l'agriculture, plusieurs « milliers d'années » de photosynthèse « fossile » sont consommées pour soutenir nos économies. À titre d'exemple, l'Angleterre consomme en énergie chaque année 15 fois la quantité d'énergie solaire qui pourrait être sécurisée par un champ de surface équivalente à la surface de son territoire.<sup>5</sup> On utilise de nos jours la photosynthèse à crédit. Et il s'agit maintenant de bien investir ces *crédits photosynthèse* pour ne jamais avoir à revenir à « l'état initial » : une société organique sans source d'énergie à haute densité. Car une économie purement organique ne saurait pas soutenir alimentaires et énergétiquement le boom démographique du siècle dernier.

Une solution serait la fission nucléaire. 4.5 milliards de tonnes d'oxydes d'uranium attendent encore d'être exploités dissout dans l'océan (3 mg/tonnes d'eau de mer).<sup>10</sup> Des stocks de trois ordres

de grandeurs supérieures aux réserves terrestres identifiées, une quantité équivalente à une réserve de matières fissile de plusieurs milliers d'années.<sup>11</sup> Combiné à une technologie de surgénération qui valorise l'uranium 238 « inerte », nos réserves énergétiques pourraient même être estimées à 5 milliards d'années selon les prévisions les plus enthousiastes.<sup>12</sup> Mais la solution ne peut être du tout nucléaire ni, surtout, du tout centralisé. La centralisation de la production d'énergie montre déjà ses limitations. Le manque de résilience face aux perturbations extérieures d'un système de production d'énergie entièrement centralisé peut être mis en évidence au Québec par l'éruption solaire de 1989 ou la crise du verglas de 1998. Ces événements atmosphériques privèrent d'électricité respectivement quelques  $\sim 2\,000\,000$  et  $900\,000$  foyers en l'espace de quelques jours. Combiné à l'augmentation à venir de la fréquence des événements climatiques extrêmes,<sup>13-15</sup> la résilience d'une stratégie tout centralisée pourrait être sérieusement mise à l'épreuve dans les décennies à venir. Finalement, appliqué au nucléaire, les conséquences d'un incident sont d'autant plus imprévisibles pour cette stratégie. L'impossible gestion des catastrophes de Tchernobyl en 1986 et de l'incident de Fukushima de 2011 n'en sont que les exemples les plus connus.

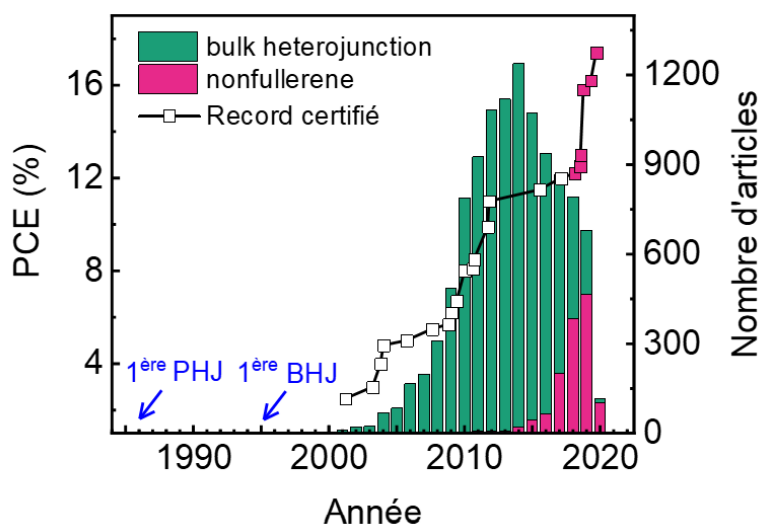
La solution doit passer par la délocalisation de la production d'électricité et l'indépendance énergétique des foyers. Une solution est la production d'électricité solaire. Comparé aux 2 à 4 % de rendement de conversion d'énergie solaire en biomasse des plantes, la technologie photovoltaïque atteint elle des rendements de conversion de  $\sim 24\%$  d'énergie solaire en électricité. S'il fallait convertir cette biomasse en électricité via un générateur thermique électrique et la comparer à celle produite avec une technologie photovoltaïque, à surface égale cette dernière produirait une énergie électrique 10 fois supérieure. C'est pourquoi les cellules solaires à base de silicium sont déjà au cœur de cette décentralisation. En 2019, la Californie a atteint le nombre de  $1\,000\,000$  de foyers produisant leur propre électricité<sup>16</sup> (7% des  $15\,000\,000$  de foyers<sup>17</sup>). En 2015 et 2019, l'Espagne et la France<sup>18</sup> font passer des lois donnant un cadre légal à l'autoconsommation d'énergie solaire. Cette confiance des décideurs étatiques dans le solaire va plus loin avec l'obligation en Californie, à compter du premier janvier 2020, d'installer des panneaux solaires sur toute nouvelle construction de maison.<sup>19</sup> En plus d'être une solution délocalisable, le solaire est une solution mobile. Produire de l'électricité à partir d'un système mobile, avec des coûts d'exploitation proches de zéro et à partir d'une source d'énergie à notre échelle temporelle « infinie » sont les atouts majeurs qui donnent à cette technologie une résilience unique. Elle domine déjà

le secteur de l'énergie pour les applications spatiales, des exemples « terrestre » se concrétisent aussi comme le Solar Impulse. Un avion tout solaire qui acheva en 2016 le tout premier tour du monde entièrement propulsé à l'énergie solaire. Le tout avec une technologie solaire inorganique « lourde ». Cette technologie inorganique est certes endurante, mais peu économe en matière. Un panneau solaire en silicium, technologiquement mature, nécessite une couche active d'une épaisseur de 250 micromètres et pèse 12.4 kg.m<sup>2</sup> (Sunpower®). Un panneau solaire organique, industriellement jeune, n'en nécessite seulement que 100-200 nm et ne pèse que 2 kg.m<sup>2</sup> (Heliatek®). A elles seules : les pertes de poids et les gains en rapidité/facilité de production pourraient propulser la technologie organique comme une solution financièrement accessible et résiliente dans le secteur de la production d'électricité fixe. Elle pourrait ainsi devenir *l'ultime solution* pour la production d'électricité mobile (voitures/bateaux électriques, planeurs solaires).

Aujourd'hui, cette technologie solaire organique n'est pas encore prête. Les rendements et les durées de vie ne sont pas encore à la hauteur. Sa jeunesse technologique (25 ans) explique encore son manque de maturité. Ses deux points faibles : (1) ses rendements de 17% en laboratoire<sup>20</sup> contre 22% en panneaux commerciaux pour le silicium (Sunpower®) et (2) sa durée de vie inférieure de 15 ans à celle des panneaux à base de silicium sont encore problématiques. Mais les cellules solaires organiques sont encore théoriquement incomprises. Et au mieux de nos connaissances, il n'existe pas de raisons théoriques qui les empêcheraient d'atteindre les performances photovoltaïques de leurs cousines inorganiques. À compétence égale, mais à production plus rapide, moins chères et plus accessibles, elles pourraient dans un futur proche prendre le relai de leur « vieille » cousine inorganique. Aujourd'hui, la technologie organique la plus avancée sont les cellules solaires dites à *bulk heterojunction* (*i.e.* hétérojonction en masse en français). Cette appellation est en l'honneur de la morphologie de leurs couches actives constituée de deux phases distinctes, mais interpénétrées de matériaux respectivement donneurs et accepteurs d'électrons. Encore imparfaitement comprises, l'élucidation des règles qui dictent leurs fonctionnements fait partie des objectifs principaux de la recherche actuelle.

## I.2 Les *bulk heterojunction*, 25 ans d'innovations

Les cellules solaires organiques entrent aujourd'hui dans une nouvelle « ère » . Après avoir stagné 5 ans et entamé un déclin (barres vertes, Figure 1), une nouvelle percée technologique, portant le nom d'accepteur non-fullerène est en train de donner un second souffle à cette technologie (barres violettes). Ces trois dernières années, le PCE (rendement énergétique de la cellule) à pratiquement doublé et cette technologie se rapproche en laboratoire des performances commerciales des cellules solaires en silicium omniprésentes dans le domaine des énergies renouvelables.

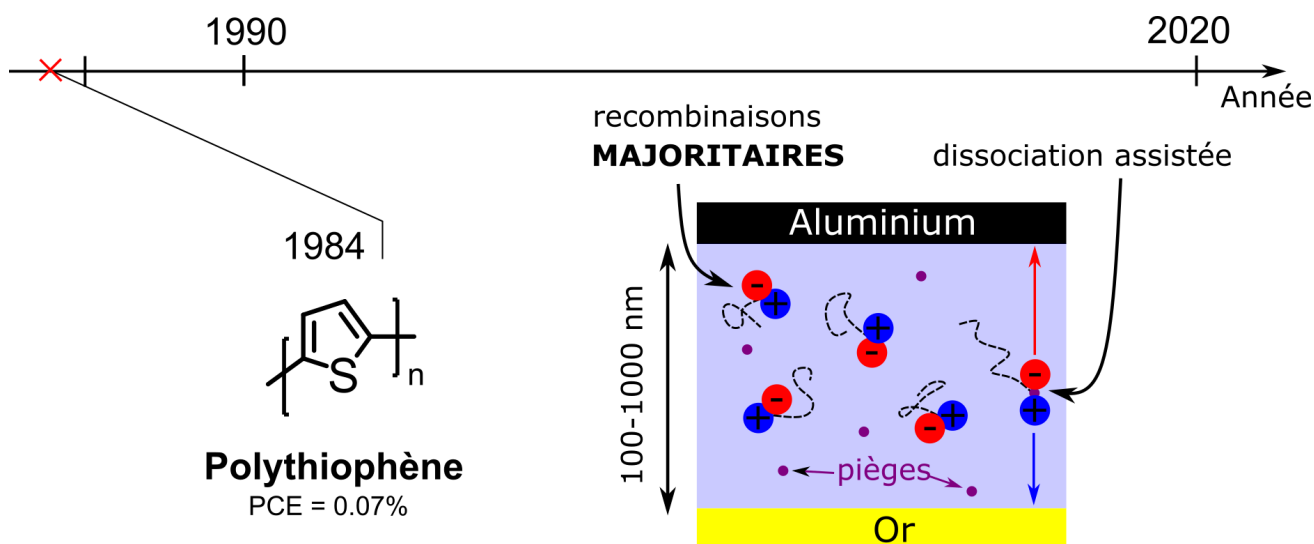


**Figure 1.** Évolution des PCE records certifiés NREL de 2001 à 2019 (carrés blancs : dispositifs fullerène; carré violet : dispositifs non-fullerènes) et évolution du nombre de résumés incluant la notion « *bulk heterojunction* » (vert) et la notion « non-fullerène » (violet) extrait de la base de donnée Scifinder par année (incluant les brevets et résumés de conférences ACS). *PHJ* : Morphologie d'hétérojonction planaire, *BHJ* : Morphologie de *bulk heterojunction*

En 25 ans, la technologie solaire organique est passée d'un PCE de  $\sim 0,001\%$  à presque  $17\%$ . On dénombre plus de 10 000 articles publiés sur le sujet ce qui prescrit toute revue « juste » d'un tel corps de littérature scientifique. L'objectif sera plutôt ici d'aborder avec une perspective historique les problèmes successivement rencontrés et les solutions qui ont été mises en place par une génération de chercheurs. Seront mises en avant les percées majeures de l'histoire des cellules solaires organiques qui ont permis aux cellules de Schottky de l'époque de la guerre froide de se transformer en des cellules solaires à morphologie *bulk heterojunction* non-fullerène d'aujourd'hui. Un nombre important d'articles forme *les pierres taillées qui ont édifié la cathédrale bulk heterojunction*. Nous nous attarderons sur les pierres de voûtes, les quelques découvertes les

plus importantes, qui ont été indispensables à la maturation de cette technologie.

### I.2.1 Les jonctions de Schottky : La génération de charge limitante



**Figure 2.** Structure du polythiophène utilisé par Glenis *et al.* dans leur jonction de Schottky en 1984.<sup>21</sup> Architecture d'une jonction de Schottky avec la recombinaison d'exciton majoritaire devant les dissociations électrons/trous.

Dans les années 80, est rapportée une série de travaux sur le développement de cellules solaires basée sur des monocouches de semi-conducteurs organiques entre deux électrodes. Cette architecture est appelée jonction de Schottky et reporte à l'époque des PCE de 0,01 à 0,001%.<sup>21-23</sup> Elles comptent sur la scission naturelle des excitons en charges libres pour produire de l'électricité. Les cellules solaires à barrière de Schottky sont une tentative d'appliquer les concepts des cellules inorganiques à des dispositifs organiques. C'est là qu'est rencontré la première différence majeure entre les deux matériaux : la faible permittivité électrique rencontrée dans les matériaux organiques. Contrairement aux matériaux inorganiques où le couple électron-trou est instantanément séparé, dans les matériaux organiques, la faible permittivité électrique donne lieu à une forte interaction Coulombienne ce qui garde l'électron et le trou à proximité et crée ce qu'on appelle un exciton de Frenkel. Les cellules à barrière de Schottky basent leur efficacité sur les pièges présents dans le matériau qui ont le potentiel de briser l'exciton de Frenkel, c'est à dire d'assister à la séparation de l'électron et du trou avant qu'ils ne se recombinent. Malheureusement, une grande partie d'entre eux n'ont pas le temps d'atteindre un de ces pièges et se recombinent (Figure 2), dispersant alors leurs énergie sous forme de chaleur. Un petit nombre

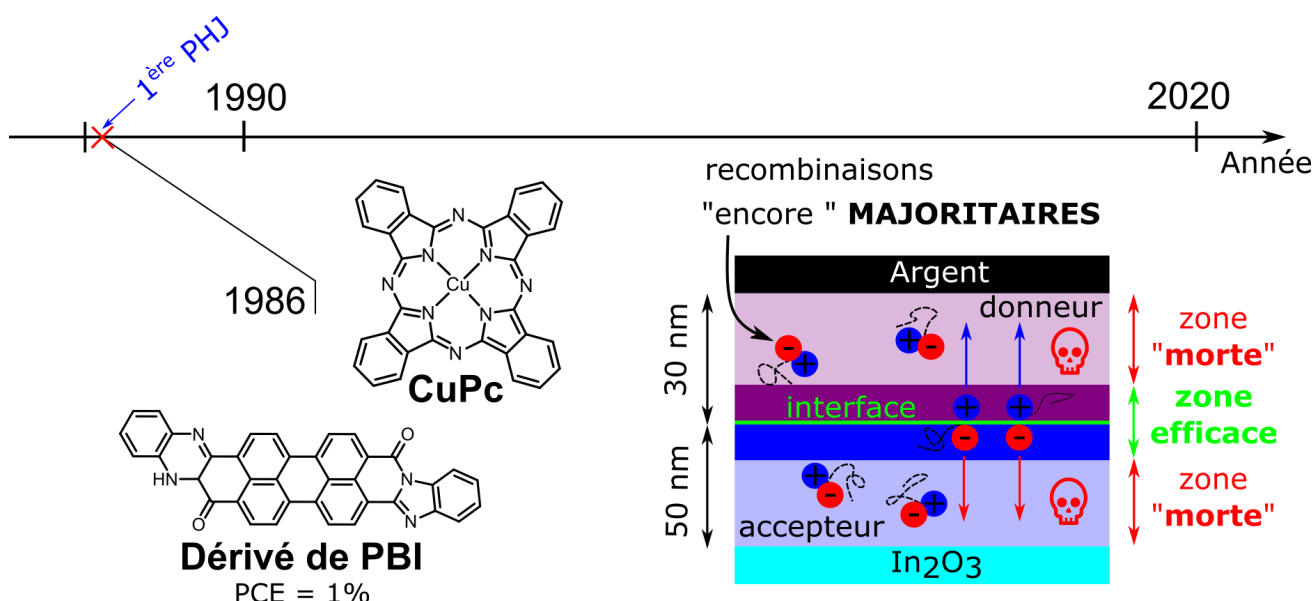
en atteint néanmoins. Ils sont alors assistés dans leur séparation par le piège et ces quelques charges séparées contribuent au PCE du dispositif. Curieusement, c'est à cette époque qu'on peut observer les premières apparitions du polymère semiconducteur polythiophène qui est à l'époque rapporté sans chaînes solubilisantes et donc insoluble (Structure, Figure 2). Il deviendra un acteur majeur du domaine des polymères semiconducteurs donneurs quelques 10 ans plus tard.

## I.2.2 Les hétérojonctions planaires : La diffusion d'excitons limitante

La première hétérojonction planaire est rapportée en 1986 par Tang.<sup>24</sup> La couche active consiste en deux monocouches successivement déposées sous vide composées respectivement de phtalocyanine de cuivre (30 nm) et d'un dérivé de pérylène bisimides (50 nm). Ce premier système donne un PCE de 1%. Ce rendement représente une amélioration du PCE d'un ordre de grandeur comparé aux cellules à barrière de Schottky. Cet article n'a pas été réellement cité pendant plus de 10 ans dans la littérature de l'époque. D'un regard rétrospectif, ce dispositif était pourtant le précurseur des cellules solaires de type *bulk heterojunction* non-fullerène qui détiennent aujourd'hui les records de PCE. En effet, le dérivé de pérylène bisimides est le premier accepteur non-fullerène développé pour une application solaire. Il est basé sur un squelette de pérylène bisimide. Cette même structure sera utilisée 30 ans plus tard pour développer une série de dérivés non-fullerènes qui atteindront des PCE de  $\sim 10\%$ .<sup>25</sup> Ce paradoxe met en avant l'aspect critique qu'est la morphologie dans une cellule solaire. Si l'auteur avait déposé simultanément par spin coating son donneur et son accepteur au lieu de les déposer sous vide successivement, la technologie photovoltaïque organique aurait 10 ans d'avance. Cet article sera finalement reconnu 20 ans plus tard et cumule à l'écriture de cette thèse quelques 3500 citations. Au-delà de l'utilisation d'un accepteur non-fullerène, la nouveauté apportée par cette nouvelle morphologie est aussi l'introduction d'une interface dite donneuse-acceptrice avec deux types de molécules :

- Une molécule dite « donneuse » d'électron, pauvre en électron et présentant une HOMO et une LUMO « haute en énergie » . Ici une phtalocyanine (Structure, Figure 3).
- Une molécule dite « acceptrice » d'électron, riche en électron avec une HOMO et une LUMO « basse en énergie » . Ici un dérivé de pérylène bisimides (Structure, Figure 3).

Au contact de ces deux matériaux se forme l'interface (ligne verte, Figure 3). Elle est la clef de l'amélioration du PCE de ce type de dispositif comparé aux premières cellules à barrière de Schottky. Celle-ci est composée de complexes intermoléculaires de transferts de charges qui permettent de briser efficacement l'exciton de Frenkel. Ouvrant ainsi la voie à la création de dispositifs solaires ayant une génération de charge efficace. Ainsi, ici, tous les excitons qui ont la capacité d'atteindre une interface séparent leurs charges et participent à la génération d'électricité du dispositif solaire.



**Figure 3.** Structure du donneur et de l'accepteur, une phtalocyanine de cuivre et un dérivé pérylène bisimide, et la morphologie de la cellule solaire de type hétérojonctions planaire développée par Tang.<sup>24</sup> PHJ : morphologie de type hétérojonction planaire.  $In_2O_3$  : oxyde d'indium

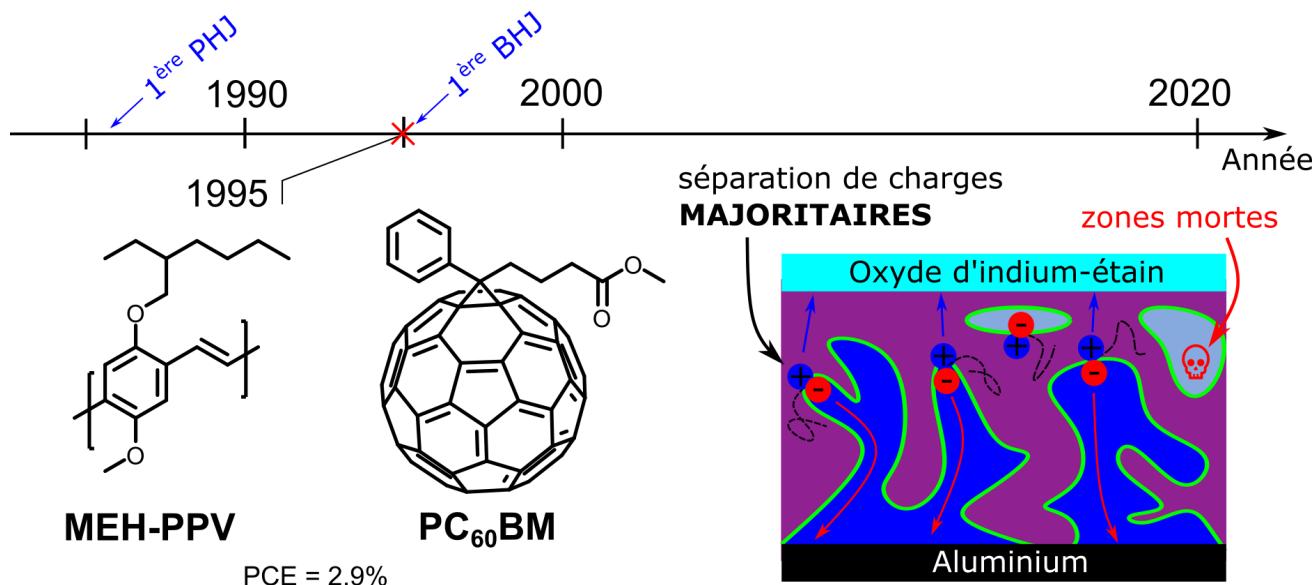
Néanmoins le 1% de PCE obtenu pour ce dispositif met aussi en lumière la seconde limitation liée à l'utilisation de matériaux organiques : la faible distance de diffusion des excitons de Frenkel. Les excitons ont une diffusion moyenne de  $\sim 11$  nm avant recombinaison. Les couches de donneur et d'accepteur de 30 et 50 nm nécessaires à l'absorption totale du spectre solaire sont beaucoup trop épaisses pour donner aux excitons la chance de converger vers l'interface. La plupart des excitons se recombinent avant de l'atteindre (zone morte, Figure 3). Seul une petite partie de la cellule autour de l'interface donneur-accepteur (zone efficace) contribue au travail électrique du dispositif.



### I.2.3 Le PC<sub>61</sub>BM : co-absorption inexistante et faible $V_{oc}$

L'histoire de la technologie solaire organique et des *bulk heterojunctions* démarre réellement en 1992 avec les travaux de Heeger et Sariciftci. Ils travaillent déjà de longue date sur les polymères conducteurs (le professeur Heeger recevra le prix Nobel de chimie en 2000 pour leur découverte) et semi-conducteurs et ont la curiosité d'investiguer les interactions qu'ils pourraient avoir avec un allotrope du carbone récemment découvert : le fullerène découvert en 1985.<sup>26</sup> Ils fabriquent un premier matériau composite de 1 :1 en masse de poly[2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et de C<sub>60</sub>. Ils observent alors un signal EPR dépendant de la lumière et accompagné d'un transfert d'électron se produisant en dedans de une picoseconde, donc plus rapide que les désexcitations radiatives et non-radiatives du composite.<sup>27</sup> Une vitesse confirmée l'année d'après comme étant même inférieure à 100 fs.<sup>28</sup> Cette vitesse est 10 à 100 fois supérieure à celle de tout autre mécanismes de désexcitation compétitifs et est garante d'une efficacité quasi-unitaire de transfert d'électron. Cette découverte montre qu'un mélange hétérogène et non contrôlé de deux matériaux donneurs et accepteurs permet la conversion d'une majorité des excitons en charges séparées. Involontairement, ils venaient juste de prouver le concept théorique de l'efficacité morphologique d'une couche active de type *bulk heterojunction* pour la conversion des excitons en paires électrons/trous libres.

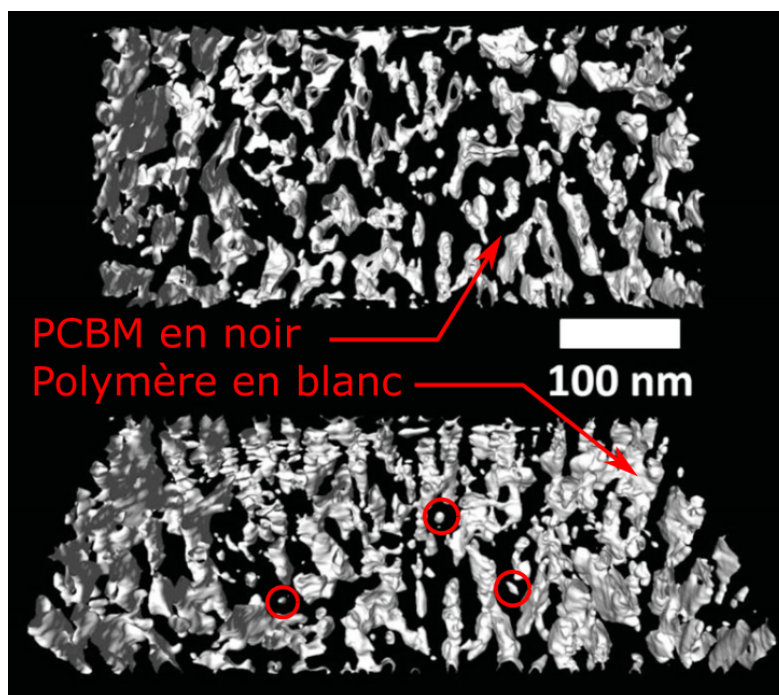
Trois ans plus tard, ils allient la théorie à la pratique et produisent la première cellule solaire *bulk heterojunction* fonctionnelle. Elle est fabriquée avec un mélange MEH-PPV : C<sub>60</sub> et montre un PCE de 2,9% (molécules actives, Figure 4).<sup>29</sup> Les mesures en microscopie électronique à transmission (TEM) mettent en évidence la présence de nanophase de 10 nm de donneurs et d'accepteurs pures.<sup>30</sup> Cette taille de domaine correspond idéalement à la distance de diffusion moyenne d'un exciton avant sa dé-excitation. Contrairement aux cellules solaires organiques de type hétérojonction planaire, ici tous les excitons sont à une distance raisonnable d'une interface et peuvent ainsi générer un électron et un trou (morphologie, Figure 4) efficacement. Cette structure de donneurs et d'accepteurs sera plus tard mise en évidence par tomographie TEM (Figure 5). On peut y voir des « piliers » de polymères traverser la structure du haut vers le bas et surtout une haute densité d'interfaces qui augmente grandement la chance d'un exciton produit n'importe où de l'atteindre. Cette structure garantit aussi aux électrons et aux trous seuls d'être extraits de leurs domaines respectifs vers les électrodes. À noter que cette morphologie n'est pas



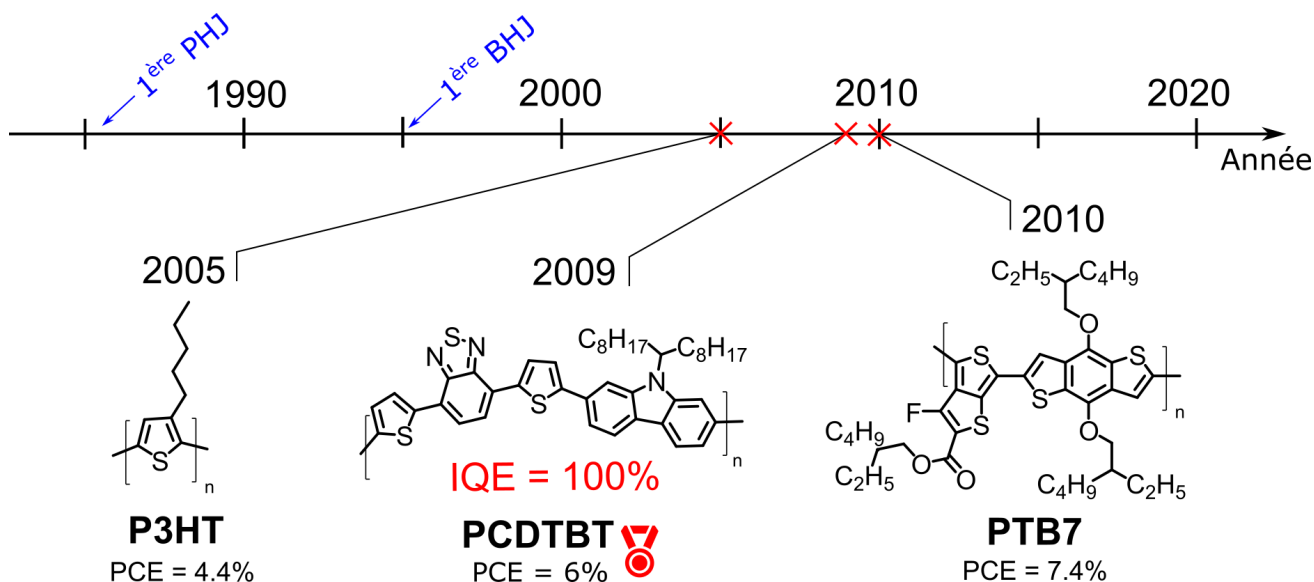
**Figure 4.** Structure du donneur (violet), le MEH-PPV, et de l'accepteur (bleu), le PC<sub>60</sub>BM utilisé dans la première *bulk heterojunction*. Morphologie de la couche active. En vert l'interface donneur-accepteur. *PHJ* : morphologie de type *heterojunction planaire* ; *BHJ* : morphologie de type *bulk heterojunction*.

parfaite comme en témoigne la présence de « zones mortes », des îlots de donneurs dans une phase d'accepteur pur (ou l'inverse). À l'intérieur, un électron ou un trou seul y est isolé de tout contact avec une électrode (zone bleu-gris et cercle rouge Figures 4 et 5). Un mélange idéal de 1 : 1 de donneurs et d'accepteurs est rapporté former le mélange ayant la morphologie la plus efficace.

Les années 1985-1995 sont productives dans la communication de la technologie solaire organique de type *bulk heterojunction* au grand public. La confiance de la recherche en cette technologie se ressent par la fondation de plusieurs entreprises spécialisées en panneaux photovoltaïques imprimables : Konarka (2001-2012), Heliatek (2006-aujourd'hui). En parallèle l'engouement pour les *bulk heterojunction* démocratise le financement de la recherche pour ce domaine et se traduit par un boom du nombre de publications sur le sujet (augmentation ~ 100 à 1000/an de 2005 à 2010). L'intense recherche dans le domaine se traduit par des percées régulières de records de PCE. La stratégie de recherche se base dans un premier temps sur une investigation systématique de nouveaux polymères donneurs. Quelques candidats se montrent prometteurs avec 4,4% pour une couche active poly-3-hexythiophene : PC<sub>61</sub>BM (ici avec des chaînes solubilisantes !) en 2005<sup>32</sup> ou de 7,4% pour une couche active de poly-benzodithiophene : PC<sub>71</sub>BM en 2010 (Structures,



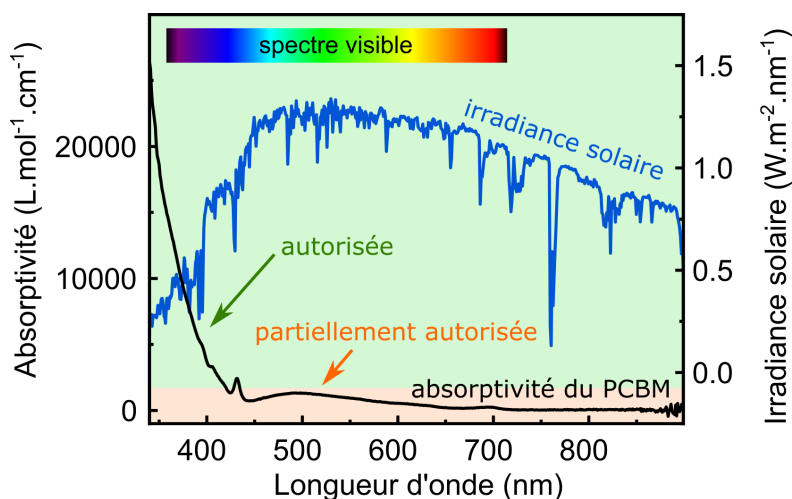
**Figure 5.** Haut : Image 3D d'un mélange de type *bulk heterojunction* obtenu par tomographie TEM vue du dessus. Bas : Vue de perspective. La phase pure en donneur (polymère) est en blanc tandis que celle pure en accepteur ( $PC_{70}BM$ ) est noire. Les cercles rouges correspondent à des zones mortes de polymère pure isolé dans un domaine de ( $PC_{70}BM$ ). Image modifiée de la littérature.<sup>31</sup>



**Figure 6.** Structures de trois polymères donneurs : P3HT, PCDTBT et PTB7. Les PCE rapportés le sont avec les accepteurs respectifs :  $PC_{61}BM$ ,  $PC_{71}BM$  et  $PC_{70}BM$ . *PHJ* : morphologie de type *heterojunction planaire* ; *BHJ* : morphologie de type *bulk heterojunction*.

Figure 6).<sup>33</sup> Cet engouement pour le fullerène culmine en 2009 avec la découverte qu'une cellule

solaire avec une couche active PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM montrait un rendement quantique interne de 100% (Figure 6). Ce qui signifie que pratiquement tous les photons absorbés étaient convertis en électrons aux bornes des électrodes. Cette découverte était une consécration bien mérité après 10 ans de recherche pour la technologie solaire organique.



**Figure 7.** Absorptivité du PC<sub>61</sub>BM (ligne noire) comparé à la répartition du spectre solaire (standard AM1.5, ligne bleu).

Le C<sub>60</sub> est la molécule qui a déclenché la révolution des cellules solaires organique. Ce faisant, elle a permis de toucher du doigt leurs commercialisations. Malgré ça, ces résultats prometteurs obscurcissent la faiblesse majeure que représentent les fullerènes. Dû à la nature hautement symétrique du fullerène, les transitions électroniques sont interdites et son absorptivité dépasse difficilement 2000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> entre 400 et 800 nm (Figure 7) là où un colorant donneur possède un coefficient d'absorption molaire moyen de 100 000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Cette partie du spectre est pourtant la zone où se trouve la majorité de l'énergie solaire valorisable. Et malgré cette faible absorption, il peut pourtant représenter jusqu'à 80% de la masse totale de la couche active de la cellule solaire.<sup>34</sup> Cette masse, « photophysiquement morte », a donc pour seule utilité la scission d'exciton et l'acheminement des électrons vers l'électrode. Elle ne participe qu'à minima à l'absorption de l'énergie solaire.

De plus, la bonne propriété d'agrégation du fullerène pose aussi des problèmes à long terme. Aidé de sa forme sphérique qui oppose peu de résistance, il diffuse continuellement dans la couche active après la fabrication du dispositif solaire. Cette diffusion agrandit les domaines cristallins de fullerène pure jusqu'à des tailles de l'ordre du micromètre ce qui compromet à long terme la

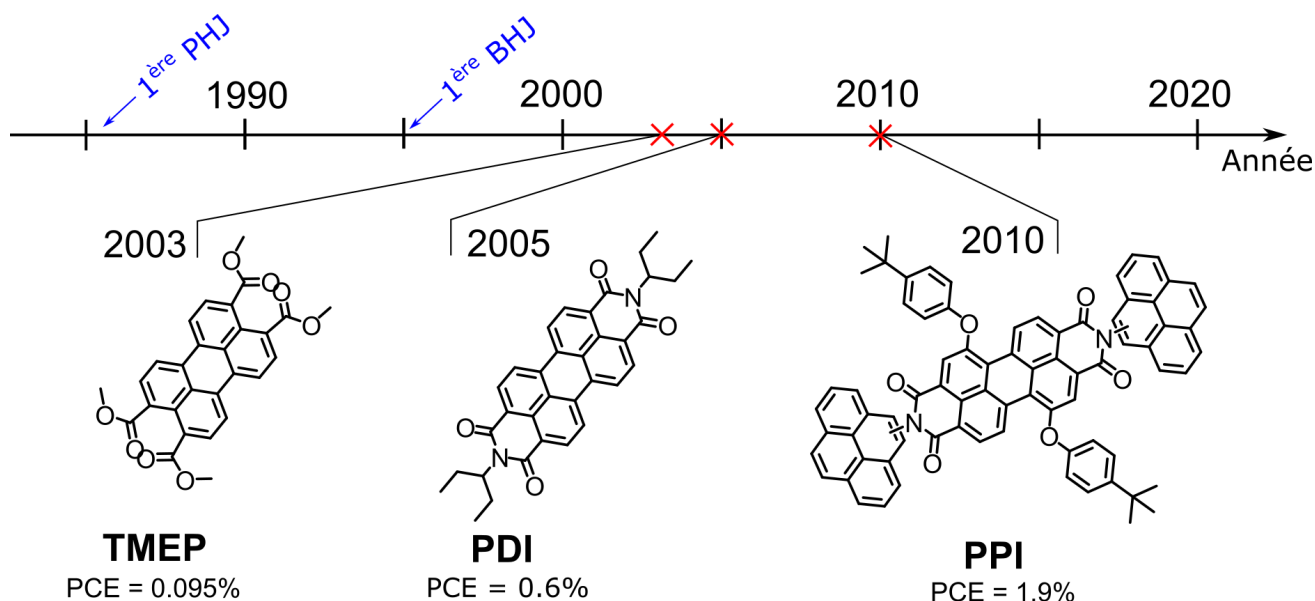
capacité de scission des excitons de la cellule solaire et donc ses performances photovoltaïques.<sup>35</sup> De plus, les fullerènes ont une sensibilité accrue à la photo-oxydation et à la photoréaction. Ils sont sujets à des réactions de dégradation propre à cette catégorie de molécules comme par exemple, la photo-oligomérisation qui est en partie responsable de la faible durée de vie des dispositifs solaires organiques sous illumination.<sup>36-38</sup>

Finalement, ces problèmes mettent sur un piédestal le problème fondamental derrière cette molécule : l'absence de liberté de modulation synthétique. Cette liberté permettrait par exemple l'amélioration de ses propriétés photophysiques. Mais le système conjugué d'une sphère hautement symétrique et constituée uniquement de carbones  $sp^2$  (à l'exception des deux carbones à la base du groupement solubilisant phényle butanoate de méthyle) limite grandement tout changement structurelle. En effet, l'ajout de nouveaux groupements synthétiques se ferait au prix fort d'une perte de conjugaison et donc de la perte de sa capacité à absorber la lumière. La liberté synthétique est l'essence de la technologie solaire organique. C'est le haut degré de liberté de fonctionnalisation des donneurs et des accepteurs qui lui donne son avantage face aux technologies inorganiques qui elles n'ont que le taux de dopage de la maille cristalline du silicium comme possibilité de modulation. L'utilisation exclusive de fullerènes en tant qu'accepteur a retiré cet avantage. Rétrospectivement parlant, c'est donc presque regrettable que la première cellule solaire fonctionnelle ait été faite à partir de PC<sub>60</sub>BM. Pendant plus de 15 ans cet accepteur sera considéré comme le seul efficace et son utilisation systématique dans tous les dispositifs retardera jusqu'aux années 2010 le lancement d'une vraie recherche sur la découverte de nouveaux matériaux accepteurs basés sur des architectures non-fullerènes.

## I.2.4 L'accepteur non-fullerène : une complémentarité de l'absorption

### I.2.4.1 Un nouveau défi morphologique

Les travaux pionniers sur les accepteurs non-fullerènes datent des années 2003-2010. Les premiers accepteurs non-fullerènes ont une structure basée sur le colorant pérylène bisimides (comme la première cellule de Tang en 1986).<sup>24</sup> Le premier dispositif non-fullerène rapporté date de 2003 avec un PCE de 0.0095% pour une couche active P3HT : TMEP<sup>39</sup> (structure Figure 8). Puis en 2005 est rapportée une couche active polycarbazole :PDI qui montre un PCE de 0,6% (Figure 8).<sup>40</sup> Les premières tentatives sont loin de produire des *bulk heterojunction* fonctionnelles et la



**Figure 8.** Structures de trois accepteurs utilisés avec succès : TMEP, PDI et PPI. Les PCE rapportés ont été obtenus de couches actives D : A faites avec les donneurs respectifs P3HT, un polycarbazole et une petite molécule nommée « molécule T » . *PHJ* : *morphologie de type heterojunction planaire* ; *BHJ* : *morphologie de type bulk heterojunction*.

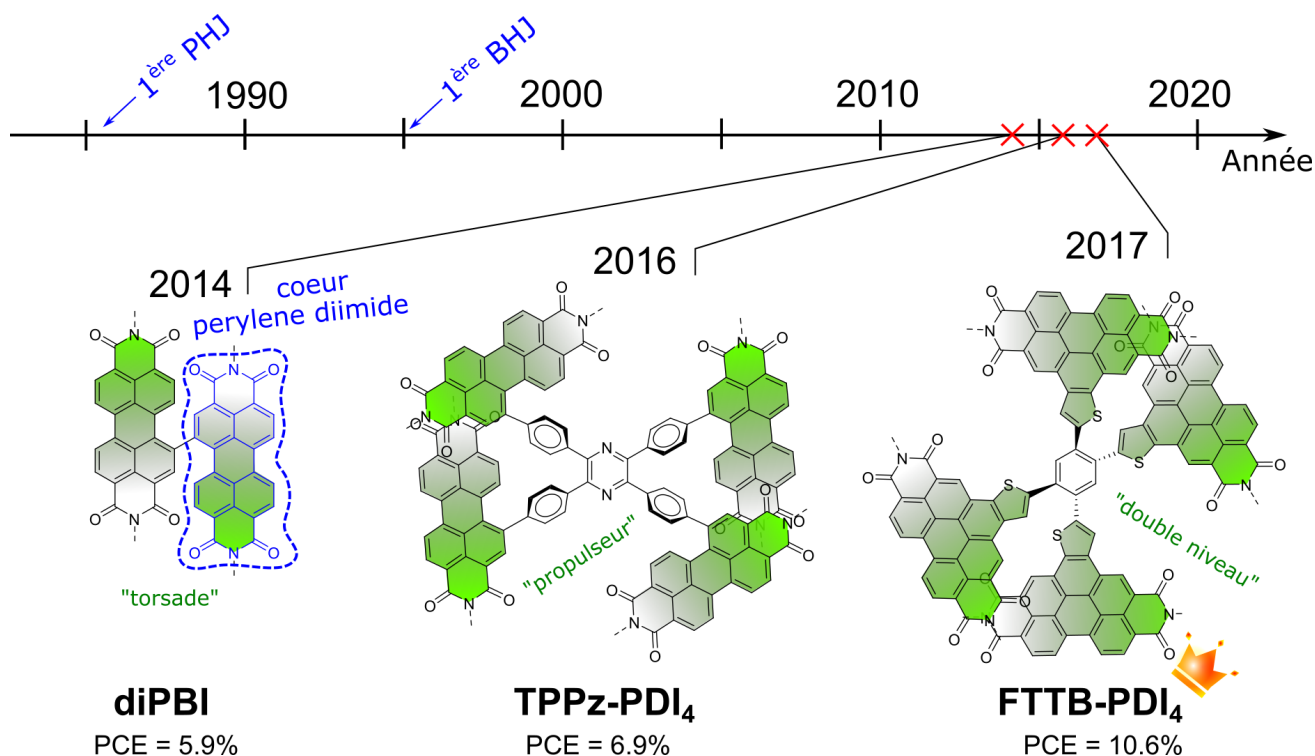
recherche se heurte à un dilemme. Les accepteurs non-fullerènes possèdent soit une bonne cristallinité, et donc de bonnes propriétés de mobilité de charges, mais une tendance à former de larges cristaux ce qui produit des domaines d'accepteurs purs de l'ordre du micromètre.<sup>41-43</sup> Les dimensions de ces phases micrométriques sont une à deux ordres de grandeur supérieures à la taille de domaine de 30 nm optimal pour une extraction efficace des excitons. Soit la formation de domaines de tailles appropriés, mais amorphes et peu adaptés au transport de charge.<sup>44,45</sup> À cet époque, les PCE dépassent rarement le 2% et leurs squelettes moléculaires proviennent souvent du pérylène bisimide bien que d'autres accepteurs à base de pentacène soient aussi rapportés. Pour palier à cette cristallinité trop élevée est développée l'idée d'encombrer l'accepteur. Ce qui amène à une nouvelle catégorie d'accepteur dont le PPI<sup>46</sup> un accepteur testé par le groupe du Professeur Sharma en 2010 (*Note* : le professeur Sharma a fabriqué les dispositifs solaires testant le polymère nommé PPPyDPP développé dans le chapitre 3). Il est formé d'une base pérylène bisimide, mais encombrée de deux pyrènes et de deux groupements encombrants tert-butyl benzène. Cet accepteur montre un PCE de 1,87% pour une couche active T : PPI (Figure 8).<sup>47</sup>

#### I.2.4.2 La torsion, une solution ?

Les pérylènes ont un squelette moléculaire large et planaire. Cette architecture favorise les interactions  $\pi - \pi$  intermoléculaires et produit une « trop bonne » cristallisation. La première approche pour limiter ceci est la synthèse d'accepteurs avec deux pérylènes bisimides couplés par une liaison simple en position baie. Ce lien hautement encombré crée une torsion de  $\sim 70^\circ$  entre les deux molécules. diPBI est un des premiers prototypes développés selon cette stratégie et a permis une nouvelle percée de PCE pour ce type d'accepteur avec un rendement de 5,9% pour une couche active PBDTT-F-TT : diPBI (structure de l'accepteur Figure 9).<sup>48</sup> Cette stratégie de forcer une torsion au sein du colorant est ensuite poussée à l'extrême avec l'accepteur TPPZ-PDI<sub>4</sub> (Figure 9) ou 4 pérylènes bisimides forment un « propulseur à quatre pales ». Cette forte torsion produit une petite amélioration du PCE à 6,9% pour une couche active PffBT-T3 : TPPz-PDI<sub>4</sub>.<sup>49</sup> Cet accepteur donne des domaines de phases séparées de petite taille idéaux pour une *bulk heterojunction* mais au prix d'une morphologie amorphe, peu adaptée pour le transfert de charge. L'accepteur FTTB-PDI<sub>4</sub> (Figure 9) est l'exemple d'un bon compromis. Il garde l'encombrement de 4 motifs pérylène bisimide greffés ensemble, mais fusionne les cycles au niveau du cœur du « propulseur » ce qui permet de planariser le propulseur en un assemblage à double niveau. Utilisé en *bulk heterojunction* dans une couche active P3TEA : FTTB-PDI<sub>4</sub> il permet d'atteindre un nouveau record de PCE à 10,6%.<sup>50</sup> Cet accepteur est encore aujourd'hui le record de PCE pour un accepteur non-fullerène à base de pérylène bisimide montrant de fait la limite de l'utilisation d'une telle stratégie. Finalement, pour répondre à la problématique sur la nécessité d'une torsion dans l'accepteur, la réponse serait qu'il faut justement doser l'encombrement de l'accepteur sans trop en faire.

#### I.2.4.3 Le second age d'or des *bulk heterojunctions*

Jusqu'en 2014 les avancées sur les accepteurs non-fullerène piétinent. Les pérylènes bisimides étant les accepteurs les plus performants, mais avec des records cantonnés à 6%.<sup>48</sup> Ce sont des records qui sont encore un cap en dessous des 10% de PCE rapporté pour les *bulk heterojunctions* à base de fullerènes.<sup>51</sup> Une menace de stagnation pèse sur le domaine entier des cellules solaires organiques, car c'est une troisième année consécutive sans record pertinent et, conjugué à un boom de records de PCE des perovskites, un début de récession du nombre de publications s'observe dans le domaine (Figure 1). La recherche avance les yeux bandés avec une stratégie

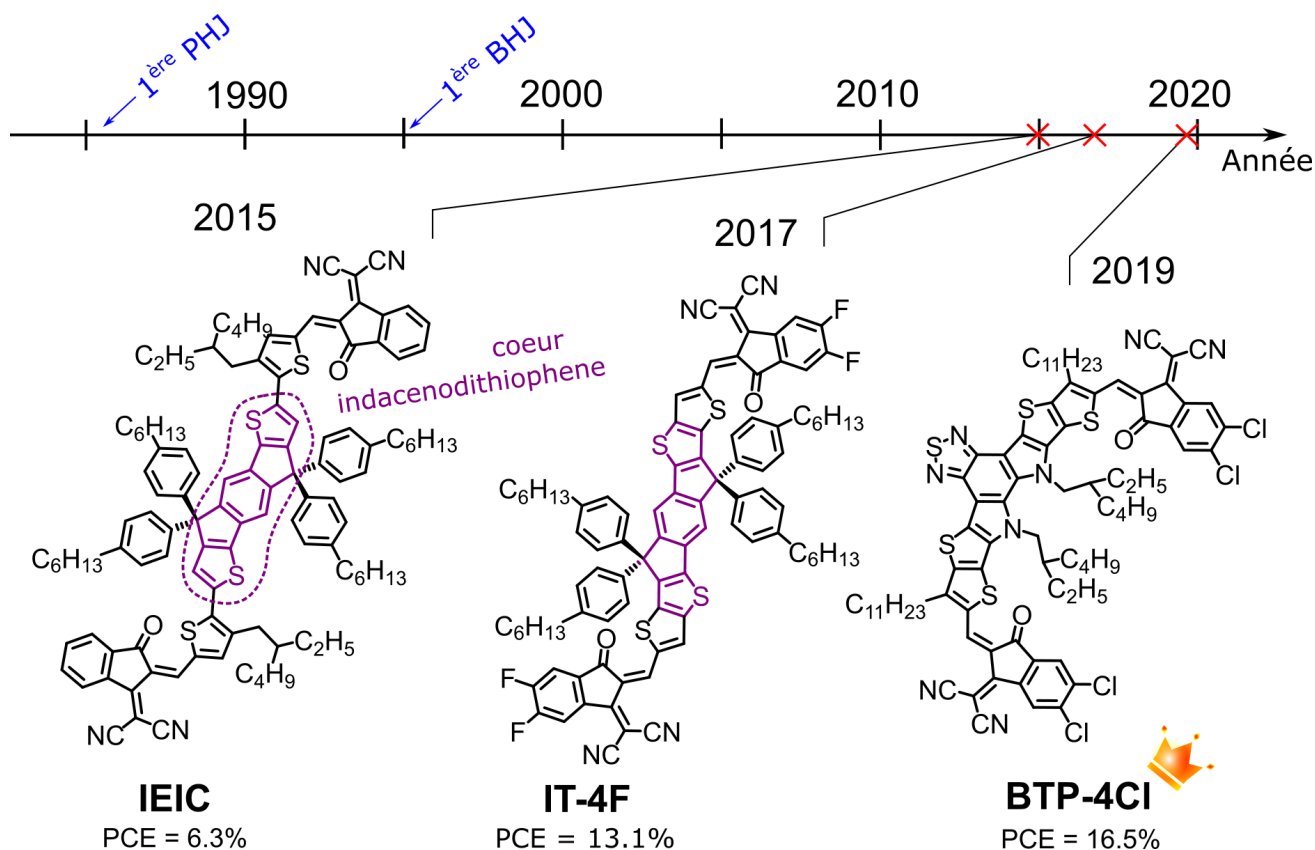


**Figure 9.** Structures de trois accepteurs utilisés : diPBI, TPPz-PDI<sub>4</sub> et FTTB-PDI<sub>4</sub>. Les PCE rapportés ont été obtenus d'une couche active D :A fait avec les donneurs respectifs PBDTT-F-TT, TPPZ-PDI et P3TEA. *PHJ* : morphologie de type heterojunction planaire ; *BHJ* : morphologie de type bulk heterojunction.

souvent empirique. Elle est plus basée sur une disponibilité des matériaux plutôt que sur une ingénierie de nouveaux accepteurs basés sur des concepts physiques réels. En 2015, aux hasards des nouvelles structures développées est apporté un début de réponse aux problèmes d'agrégation et de faible mobilité électronique avec le design moléculaire d'accepteurs non-fullerènes basés sur un cœur indacenodithiophène : ITIC et IEIC (Figure 10) montrant des PCE de 6,3 et 6,8% avec le donneur PTB7-TH.<sup>52,53</sup>

C'est la naissance des accepteurs non-fullerènes à cycles fusionnés. Par la suite pratiquement tous les accepteurs non-fullerènes performants (PCE >10%) vont utiliser ce type de design. L'idée architecturale étant d'utiliser des cycles fusionnés connus pour leur haute mobilité électronique, mais pour leur forte capacité d'agrégation et typiquement utilisé dans les OFET.<sup>54</sup> À ces colorants sont ajoutés des chaînes solubilisantes encombrantes hors plan pour minimiser l'agrégation et atteindre une nanomorphologie optimale pour des applications en BHJ. Une série de records vont ensuite être rapportés sur ce type de structure avec en 2017 un PCE de 13,1%<sup>55</sup> pour



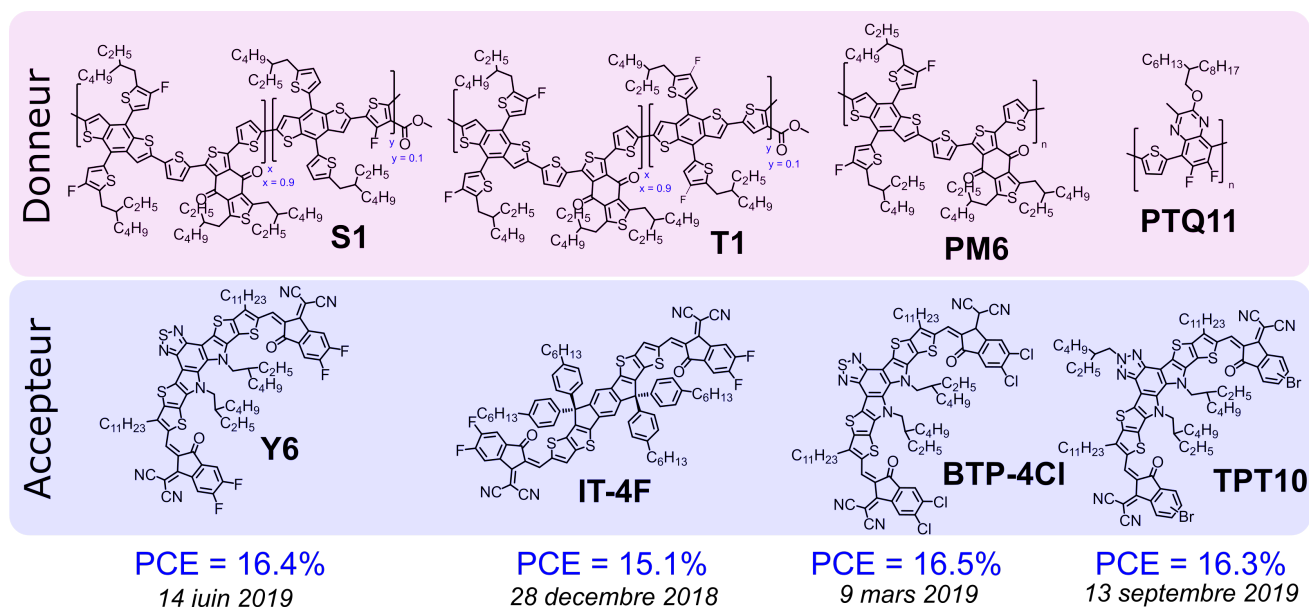


**Figure 10.** Structures de trois accepteurs de type cycles fusionés : IEIC, IT-4F et BTP-4Cl. Les PCE rapportés ont été obtenus de couches actives D :A faites avec les donneurs respectifs PTB7-TH, PBDB-T-SF et PBDP-TF. *PHJ* : morphologie de type heterojunction planaire ; *BHJ* : morphologie de type bulk heterojunction.

une couche active PBDB-T-SF : IT-4F (Figure 10). Jusqu'à atteindre le record de Cui *et al.* de 2019 sacrant les accepteurs non-fullerènes à cycles fusionnés d'un PCE de 16,5% pour une couche active PBDP-TF : BTP-4Cl (Figure 10).<sup>56</sup> Pour finir c'est en paraphrasant les mots du Professeur Xiaowei Zhan, un des inventeurs des accepteurs non-fullerène à fusion de cycle, que l'on peut affirmer qu'une nouvelle période de recherche s'ouvre pour les cellules solaires organiques et que *la perspective d'un PCE de 20% atteint par des cellules solaires organiques n'a jamais été aussi proche et devrait être atteinte dans les prochaines années.*<sup>57</sup>

### I.2.5 Perspective : quelle distance reste t-il à parcourir pour atteindre le sommet ?

Cette dernière année, une dizaine de publications ont rapporté un PCE supérieur à 15% (Figure 11). Malgré ça, ces records restent encore confinés à deux structures acceptrice majoritaires : IT-4F, Y6 et ses dérivés structuraux. Il existe plus de diversité dans les donneurs, mais ces

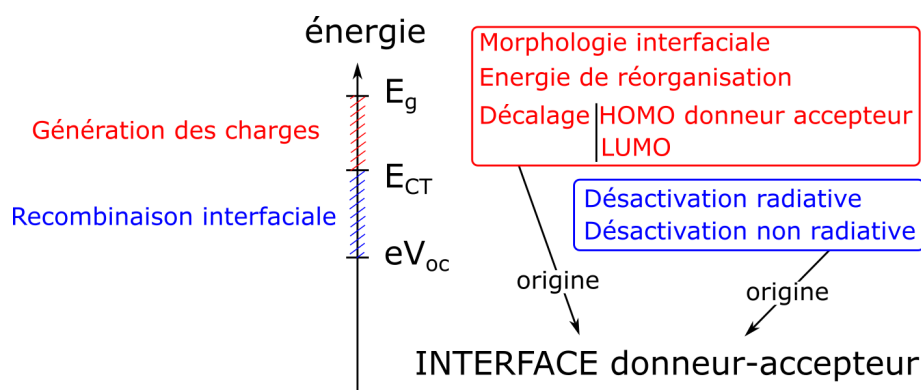


**Figure 11.** Structures des donneurs et accepteurs utilisés dans des *bulk heterojunctions* à jonction simple avec des PCE rapportés supérieurs à 15% de 16,4,<sup>58</sup> 15,1,<sup>59</sup> 16,5<sup>56</sup> et 16,3%.<sup>60</sup>

derniers restent néanmoins cantonnés à des polymères à base de thiophène montrant pour la plupart le même motif de répétition que celui du polymère PM6 (Figure 11). La morphologie *bulk heterojunction* est capable de convertir presque 100% des photons en électrons. Pourtant les PCE sont encore inférieurs au cap des 22-24% par rapport aux dispositifs solaires inorganiques. Il reste encore une dernière source de pertes énergétiques qui empêche de dépasser les 20% qui sont : les pertes d'énergie (*energy losses* en anglais).<sup>61</sup> Les colorants donneur/accepteurs des couches actives des dispositifs solaires organiques ont des bandes interdites de 1.5 eV ( $\lambda = 826$  nm). Un electronvolt est l'énergie cinétique acquise par un électron soumise à une différence de potentiel de un volt. Avec une approche naïve, on pourrait donc espérer tirer d'une bande interdite de 1.5 eV un potentiel électrique de 1.5 V. Pourtant, expérimentalement tous les dispositifs solaires montrent des  $V_{oc}$  inférieurs à 1 V. En moyenne les pertes d'énergie sont rapportées entre 0.7 et 1.0 eV.<sup>62</sup>

Les pertes d'énergie sont divisées en deux types de pertes :

- **Celles liées à la génération de charge.** Elles sont associées à la différence entre l'énergie de la bande interdite du donneur ou de l'accepteur  $E_g$  et l'énergie de la bande interdite du complexe interfacial de transfert de charge  $E_{CT}$ .<sup>61</sup> La position du niveau d'énergie  $E_{CT}$  du complexe de transfert de charge intermoléculaire sur l'axe Figure 12 est déterminée par son agencement à l'interface, les alignements relatifs des HOMOs et des LUMOs des



**Figure 12.** Schéma représentant les pertes d'énergies restantes dans les dispositifs solaires organiques (e : charge électrique élémentaire). Image modifiée de la littérature.<sup>61</sup>

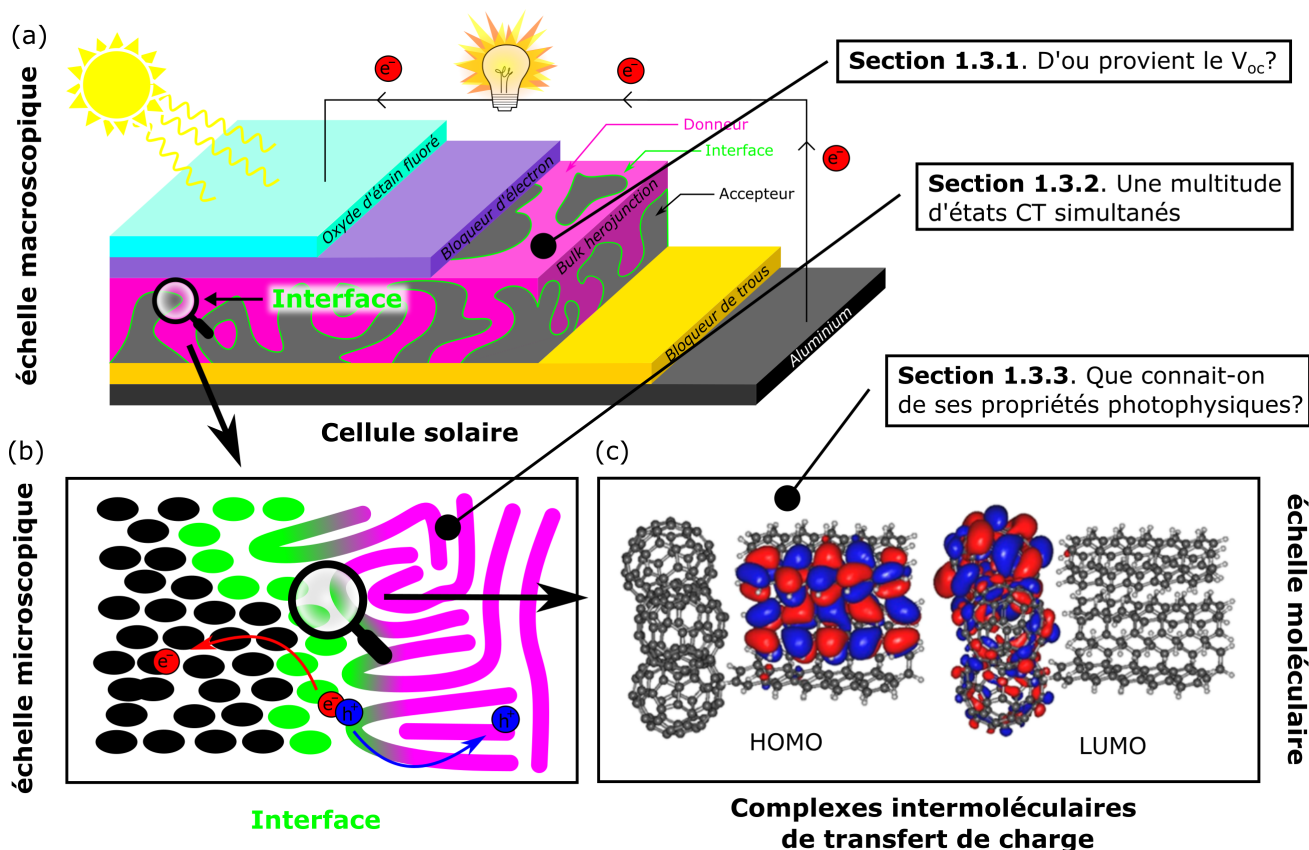
donneurs et accepteurs. Chaque complexe intermoléculaire de transfert de charge possède aussi sa propre énergie de réorganisation influençant plus ou moins négativement les pertes d'énergie (rouge, Figure 12).

- **Celles liées à la recombinaison interfaciale.** La bande interdite du complexe interfacial de transfert de charge  $E_{CT}$  et l'énergie potentiel des électrons en sortie du dispositif solaire  $eV_{oc}$ .<sup>61</sup> Les recombinaisons interfaciales sont directement liés au temps de vie de l'état excité du complexe intermoléculaire de transfert de charge. Comme tout colorant, le complexe intermoléculaire de transfert de charge dispose d'un temps de vie plus ou moins raccourcis par des taux de désactivation radiatifs et non radiatifs forts. La rapidité de ces deux processus de désactivation comparé au taux de génération de charge détermine l'importance des pertes de recombinaison interfaciale (bleu, Figure 12).

Ces deux types de pertes d'énergie proviennent de l'interface entre le donneur et l'accepteur.<sup>63</sup> Celle-ci est constituée de complexes intermoléculaires de transfert de charge. C'est eux qui sont à l'origine de la transformation des excitons en charges séparées dans les dispositifs solaires organiques. Ces complexes sont au cœur de la génération d'électricité des dispositifs solaires organiques. Ils dictent les propriétés photovoltaïques d'un dispositif solaire. Mais que connaît-on d'eux ? Et surtout peut-on prévoir, et par la suite minimiser ces pertes à partir des propriétés photophysiques de ces complexes ? La capacité des cellules solaires organiques à un jour déloger leur cousine inorganique pourrait bien tenir dans la réponse à ces deux questions.

### I.3 L'interface donneur-accepteur, aux frontières du connu

L'interface est située dans la couche active de la *bulk heterojunction* (noir et violet, Figure 13a). Elle est composée de donneurs, généralement des polymères, (spaghettis violets, Figure 13b) et d'accepteurs (disques noirs, Figure 13b). Ceux-ci sont des petites molécules, elles peuvent être fullerènes ou « non-fullerène », une appellation en référence à tous les autres accepteurs structuellement différent des dérivés fullerènes. La Figure 13b représente la morphologie désorganisée de l'interface. À noter que dans ces schémas que la forme (disque ou spaghettis) indique le type de molécule présent dans la phase. La couleur indique sa participation à l'interface (couleur verte) ou aux phases de donneurs (couleur violette) et d'accepteurs pures (couleur noire). L'interface est composée de complexes de transfert de charges intermoléculaires (Figure 13c).



**Figure 13.** (a) Schéma d'une cellule solaire de type *bulk heterojunction* en fonctionnement. (b) Interface qui est influencée par son environnement local à l'échelle microscopique et (c) qui à l'échelle moléculaire est constituée d'une population hétéroclites de complexes intermoléculaires de transfert de charge. Image modifiée de la littérature.<sup>64</sup>

L'objectif de cette section est de faire un état de l'art sur la compréhension qu'a la communauté

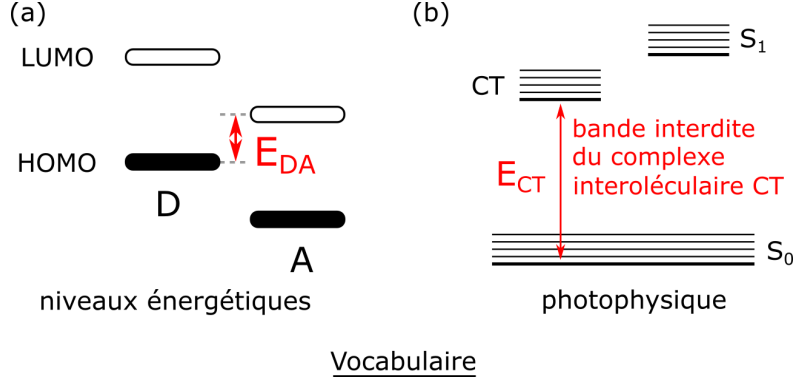
scientifique de cette espèce intermoléculaire. L’engouement de la recherche académique pour cette interface est encore récent. Il n’existe pas de théorie « toute prête » expliquant de manière satisfaisante l’intégralité de son comportement photophysique et photovoltaïque. C’est pourquoi, cette section se contentera de décrire les comportements photophysiques et physiques récemment rapportés dans la littérature. Le tout sans essayer d’en simplifier l’image ni de spéculer sur son fonctionnement qui, au mieux de nos connaissances, est encore bien mal compris aujourd’hui. Une stratégie « top-bottom » sera utilisée pour introduire ce complexe en commençant par les propriétés photophysiques macroscopiques qui émergent de l’interface. Puis l’influence de l’environnement microscopique sur ses propriétés photophysiques. Pour finir seront discutées les propriétés photophysiques « basiques » que l’on connaît de ces complexes intermoléculaires de transfert de charge.

### 1.3.1 D’où provient le $V_{oc}$ ?

#### 1.3.1.1 La bande interdite du complexe de transfert de charge détermine le $V_{oc}$

Deux paramètres sont cruciaux pour qu’un dispositif solaire présente de bonnes performances : le  $J_{sc}$ , qui représente le débit d’électrons produit par la cellule et le  $V_{oc}$  qui représente l’énergie potentielle moyenne de ces électrons. On a vu, la section précédente, que la faible valeur de ce dernier dans un dispositif solaire fonctionnel est à l’origine des dernières pertes d’énergies qui plombent les PCE des dispositifs organiques. De quel matériau de la couche active provient l’origine du  $V_{oc}$  ? Pendant longtemps, il a été corrélé avec la différence d’énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l’accepteur ( $E_{DA}$ , Figure 14a). Une corrélation inexacte puisque expérimentalement  $V_{oc} = E_{DA} - 0,4 \text{ eV}$ . Cette différence de 0,4 eV étant alors rapportée comme l’énergie « minimum » à fournir à un exciton pour briser l’interaction Coulombienne.<sup>65</sup>

La réponse est plus complexe, il a été prouvé dans les années 2010 que le  $V_{oc}$  converge avec la bande interdite du complexe intermoléculaire de transfert de charge  $E_{CT}$  (Figure 14b). Cette convergence s’observe lorsque la température  $T$  du dispositif tends vers 0 K (Figure 15). Lorsqu’on diminue la température, l’énergie  $E_{CT}$  diminue jusqu’à atteindre sa « vraie bande interdite » à 0 K.<sup>66</sup> La raison derrière la surestimation de la bande interdite à 300 K n’est pas connue. Certains auteurs l’attribuent néanmoins à une rigidification des interactions des complexes de transfert de charge avec leur environnement local qui aurait un effet déstabilisant.<sup>67</sup> Le  $V_{oc}$ , lui,

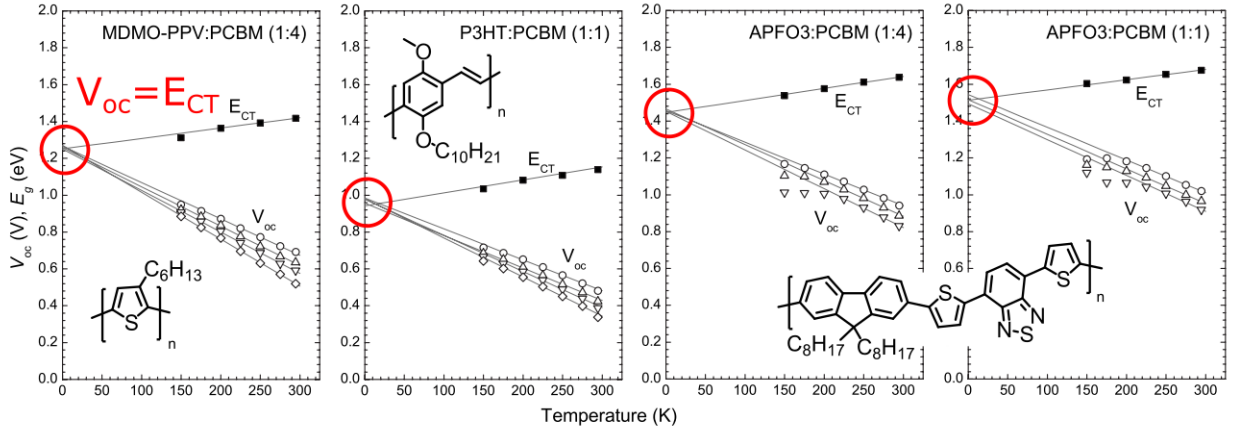


**Figure 14.** Schéma représentant (a) les orbitales frontières d'un complexe de transfert de charge (*i.e.* l'état CT) qui définit  $E_{DA}$  (D = donneur ; A = accepteur), et (b)  $E_{CT}$  obtenu expérimentalement par la bande interdite de l'état CT.

augmente au fur et à mesure que sont atténués les pertes dues aux désactivations non radiatives. En effet, les désactivations non radiatives diminuent le  $J_{sc}$  et donc indirectement le  $V_{oc}$  dû à l'intercorrélation de ces deux paramètres (équation 22). Plus on diminue la température, moins les niveaux vibrationnels élevés de l'état excité sont peuplés et plus faible est le couplage vibrationnel avec l'état fondamental. Et donc, plus le temps de vie de l'état excité se prolonge laissant ainsi plus de chance à un exciton CT de séparer son électron de son trou. Ces deux valeurs convergent jusqu'à la température de 0 K ou  $V_{oc} = E_{CT}$ . Cette observation expérimentale de 2010 a été une avancée importante, car elle a permis de pointer du doigt le complexe intermoléculaire de transfert de charge comme le responsable d'une des deux propriétés photovoltaïques les plus importantes : le  $V_{oc}$ . La corrélation  $E_{CT}/V_{oc}$  est expliquée par l'équation 1.<sup>68</sup>

$$V_{oc} = \frac{E_{CT}}{q} + \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc} h^3 c^2}{f q 2\pi (E_{CT} - \lambda)} \right) + \frac{kT}{q} \ln(EQE_{EL}) \quad (1)$$

Où  $q$  est la charge élémentaire,  $J_{sc}$  la densité de courant à court circuit,  $h$  la constante de Planck,  $\lambda$  l'énergie de réorganisation du complexe,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $EQE_{EL}$  le rendement quantique de luminescence et  $f$  un préfacteur  $= \eta N_{CTC} 2df_{\sigma}$  ou  $\eta$  est le rendement de conversion interne (photon absorbé  $\rightarrow$  électron produit),  $N_{CTC}$  la densité de complexes de transfert de charge,  $f_{\sigma}$  un paramètre proportionnel au carré de l'élément de la matrice de couplage électronique et  $T$  la température. Lorsque  $T$  tends vers 0 K, les deux membres à droite s'annulent et donnent  $E_{CT}(0K) = qV_{oc}(0K)$ . Lorsque  $T$  tends vers 300 K, l'agitation thermique favorise le couplage entre l'état non excité et le premier état excité, donc les désactivation radiatives et non radiatives ce qui rends les deux membre de droites négatifs et donne  $V_{oc}(300 K) < E_{CT}(0 K)$ .



**Figure 15.** Graphes montrant la convergence de  $V_{oc}$  vers  $E_{CT}$  lorsque  $T \rightarrow 0$  K pour 4 types de couches actives basées sur trois polymères donneurs : MDMO-PPV (1 :4 en masse), P3HT (1 :1) et APFO3 (1 :4 et 1 :1) couplés à l'accepteur PC<sub>61</sub>BM. Image modifiée de la littérature.<sup>68</sup>

Les deux membres de droite dans l'équation 1 représentent respectivement les pertes non radiatives et les pertes radiatives. Les pertes non radiatives (équation 2) sont les pertes les plus importantes et représentent dans la Figure 15 des pertes de  $\sim -0,35$  eV. Les pertes non radiatives à 300 K sont majoritairement attribuées à la désactivation non radiative du complexe intermoléculaire de transfert de charge qui centralise les recombinaisons unimoléculaires et bimoléculaires. Les pertes radiatives (équation 2) représentent, elles,  $\sim -0,25$  eV. Elles définissent la limite minimum de perte de toute cellule solaire. En effet, les conditions fondamentales d'interaction lumière-matière exigent la présence d'un moment de transition dipolaire pour absorber et émettre de la lumière. Une absence de propriété d'émission, qui serait ici bien idéale pour limiter les pertes radiatives équivaldrait malheureusement à une absence de propriété d'absorption.<sup>69</sup> Donc à un colorant « blanc » et inutile pour des applications photovoltaïques.

$$\Delta V_{nonrad} = kT \ln \left( \frac{J_{sc} h^3 c^2}{f q 2\pi (E_{CT} - \lambda)} \right) \quad \text{et} \quad \Delta V_{rad} = kT \ln (EQE_{EL}) \quad (2)$$

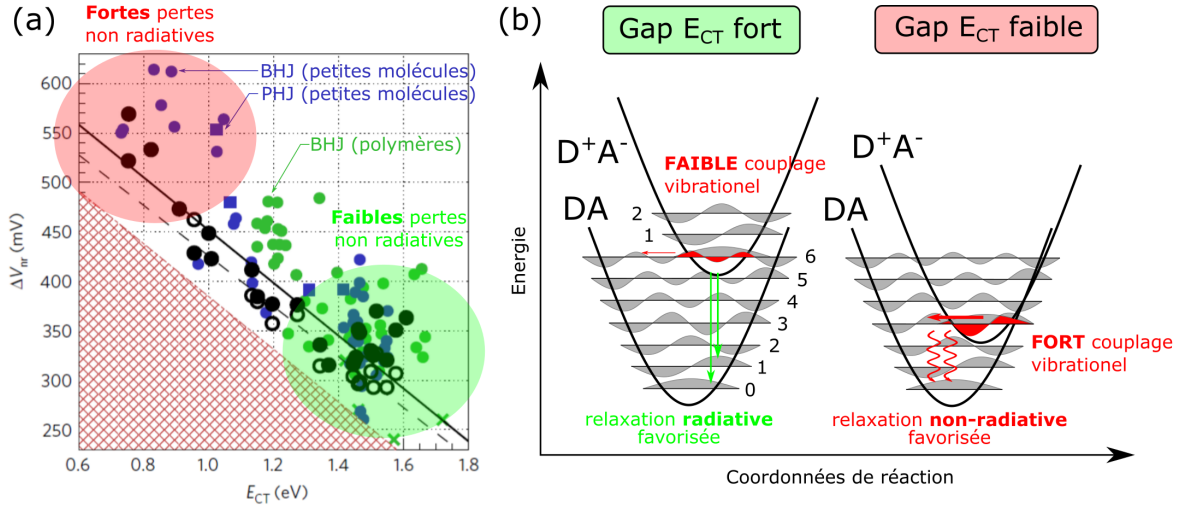
Le responsable de l'efficacité, mais aussi des pertes de voltage dans les cellules solaires est donc le complexe intermoléculaire de transfert de charge. Ses taux de désactivations radiatives et non radiatives vont dicter les pertes que va subir une cellule en fonctionnement. Dans un monde idéal, le meilleur complexe de transfert de charge devrait donc posséder un rendement quantique de fluorescence unitaire. Dans ce cas, seule les pertes radiatives qui sont inévitables diminueraient le  $V_{oc}$ . Le calcul des pertes de voltages est recommandé d'être calculé suivant la formule



$V_{pertes}(300K) = E_{CT}(0K) - qV_{oc}(300K)$ .<sup>66</sup> Elles sont néanmoins souvent rapportées dans littérature à partir de  $E_{CT}(300K)$  ( $\neq E_{CT}(0K)$ ) au détriment d'une comparaison consistante entre les différents articles publiés dans la littérature.<sup>66</sup>

### I.3.1.2 Pourquoi des pertes non radiatives si fortes ?

On vient de voir que le complexe intermoléculaire est la source des pertes d'énergie d'une cellule solaire organique. Une étude sur près de 100 couches actives a montré qu'une corrélation linéaire entre  $E_{CT}$  et l'intensité des pertes non radiatives, existe.<sup>70</sup> Les plus fortes pertes non radiatives sont observées pour les bandes interdites les plus basses en énergie (aire rouge, Figure 16b). Par exemple, la diminution de la bande interdite du complexe de transfert de charge de  $E_{CT} = 1,7$  eV ( $\lambda_{CT} = 729$  nm) à  $E_{CT} = 0,7$  eV ( $\lambda_{CT} = 1700$  nm) est corrélée avec l'augmentation des pertes de voltage  $V_{nr}$  de  $\sim 300$  mV des dispositifs solaires.



**Figure 16.** (a) Graphe montrant la corrélation entre l'augmentation des pertes de voltages non radiatives  $V_{nr}$  avec la diminution de l'énergie  $E_{CT}$  de l'état CT. Études sur 100 combinaisons donneur- $C_{60}$  différentes rapporté par Benduhn *et al.* en 2017 dans Nature Energy.<sup>70</sup> (b) Puits de potentiel de l'état fondamental et de l'état CT en fonction de l'énergie  $E_{CT}$  relative qui les séparent. Les niveaux 0  $\rightarrow$  6 représentent les niveaux vibrationnels (ligne noires) avec leur fonctions d'onde (surface grises). BHJ : bulk heterojunction, PHJ : heterojonctions planaires

Cette corrélation ou de faible bandes interdites montrent aussi de faible pertes non radiatives est attribuée à la loi *énergie-bande interdite*. Selon elle, plus une bande interdite est petite, et plus la probabilité d'un bon recouvrement entre un niveau vibrationnel excité et fondamental est forte. Et donc plus il y a de chance que la transition électronique non radiative soit possible (principe

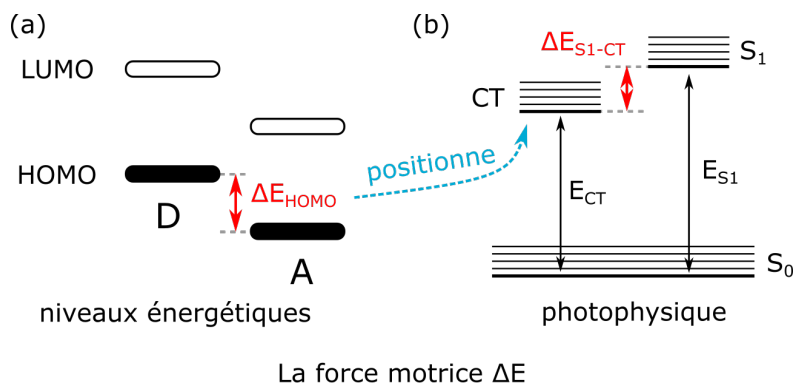


de Frank-Condon).<sup>71</sup> Les deux cas extrêmes sont schématisés Figure 16b. Dans le premier cas l'écart état excité-état fondamental est grand. Le recouvrement du niveau vibrationnel 0 du premier état excité et du niveau vibrationnel 6 de l'état fondamental est faible. Défavorisant la désactivation non radiative et augmentant le temps de vie de l'état excité. Au contraire, dans le cas d'un faible écart état excité-état fondamental, on observe un fort recouvrement entre le niveau vibrationnel 0 du premier état excité et du niveau vibrationnel 4 de l'état fondamental. Donc un taux de désactivations non radiatives plus rapide et un temps de vie de l'état excité plus faible. Cette diminution de la bande interdite favorise ainsi les désactivations non radiatives et donc les pertes de voltages qui leur sont associées.

La capacité des matériaux organiques à se désactiver efficacement de manière non radiative est une faiblesse des dispositifs organiques. On les suppose intrinsèques à ce type de matériaux, car elles proviennent du constituant majoritaire de tout colorant organique : le carbone. Les vibrations d'élongation  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ont des niveaux vibrationnels de  $\sim 150$  meV, une valeur 10 fois supérieure aux 16 meV rapportés pour la liaison Pb-I (ex.  $\text{MeNH}_3^+\text{PbI}_3^-$ ) dans des Perovskites qui sont un type de cellule solaire inorganique présentant de faibles pertes de voltages.<sup>72</sup> Ces hauts niveaux énergétiques vibrationnels permettent aux colorants organiques de nécessiter un moins grand nombre de niveaux vibrationnels pour une désactivation non radiative.<sup>73</sup> Certains considèrent donc ces pertes comme sous-estimées dans la limite théorique de 30% de rendement pour un dispositif solaire à un semi-conducteur.<sup>74</sup> La limite théorique maximum devrait être abaissée à 25% pour les cellules solaires organiques.<sup>70</sup> Ces sombres prédictions devraient néanmoins être mises en perspective de la faible connaissance qu'on a encore aujourd'hui de ces mystérieux complexes et des récents records de faibles pertes de voltage des accepteurs non-fullerènes qui remettent en question notre compréhension de cette interface.<sup>75</sup> En effet, depuis 2018 sont rapportés un nombre croissant de systèmes donneur-accepteurs montrant une *hybridization* de l'état CT avec son environnement local bénéfique pour diminuer le couplage de l'état excité CT au niveau fondamental et indirectement les pertes non radiatives.<sup>76,77</sup>

### I.3.1.3 Hybridation de l'état de transfert de charge

Ces dernières années ont montré une nouvelle subtilité dans les propriétés photophysiques des états CT : leur capacité à former des états CT hybridés avec un exciton local. L'exciton  $S_1$

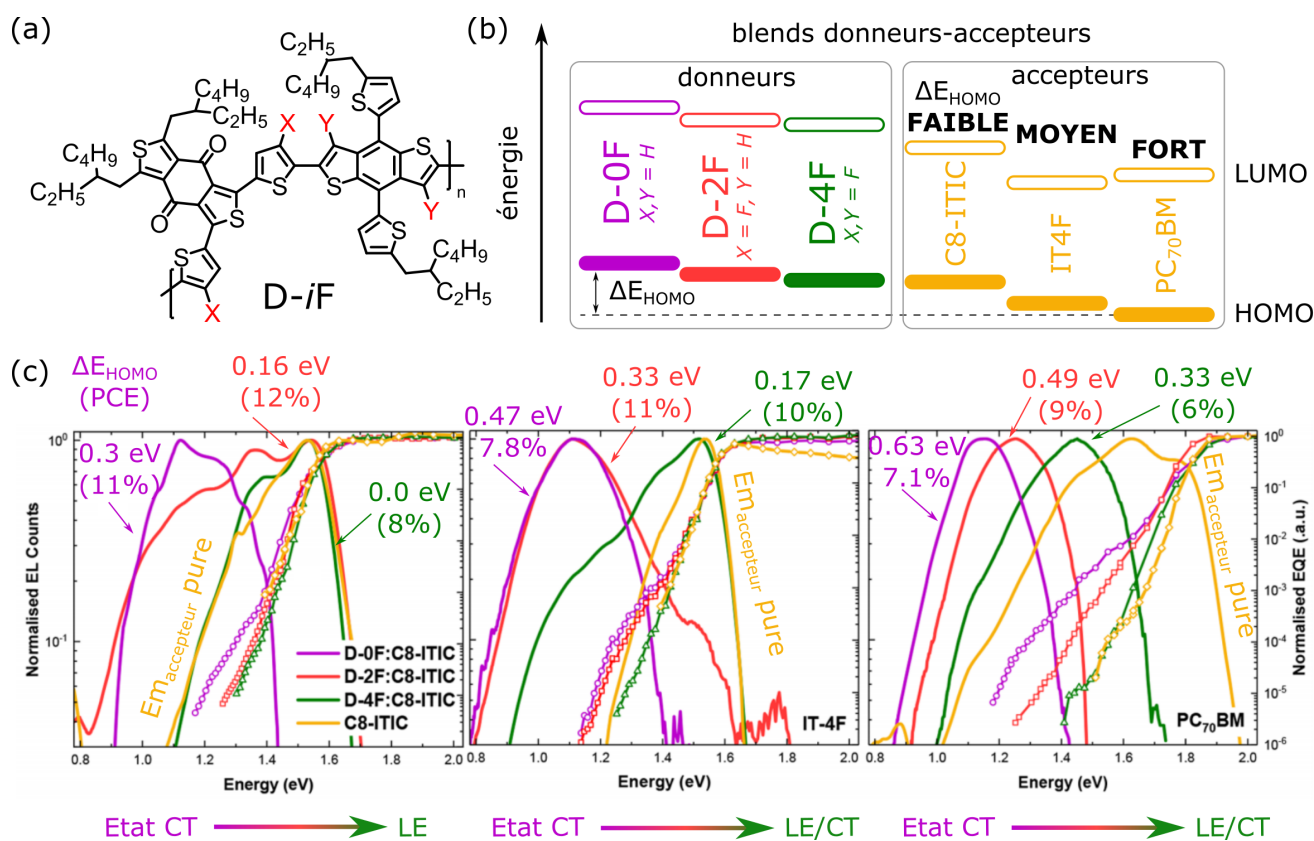


**Figure 17.** Schéma représentant (a) les orbitales frontières d'un complexe de transfert de charge (i.e. l'état CT) qui définit  $\Delta E_{\text{HOMO}}$  (D = donneur ; A = accepteur), et (b)  $\Delta E_{\text{S}_1\text{-CT}}$  obtenu expérimentalement par la différence de bande interdite entre l'exciton local et l'état CT.

est appelé dans ce contexte *exciton local* (LE), car plusieurs excitons  $S_1$  co-existent physiquement proche de l'interface. En effet, ils peuvent être présents sur des clusters de donneurs ou d'accepteurs à proximité du complexe. En générale, l'exciton  $S_1$  avec la bande interdite la plus basse est simplifié comme le seul présent et nommé exciton local. La force motrice permettant de casser l'énergie Coulombienne liant l'électron et le trou de l'exciton provient de l'écart énergétique  $\Delta E_{\text{S}_1\text{-CT}} = E_{\text{S}_1} - E_{\text{CT}}$ . Cette énergie correspond à la différence relative d'énergie entre la bande interdite de l'exciton local et la bande interdite du complexe intermoléculaire de transfert de charge (Figure 17b). La bande interdite de l'état  $E_{\text{CT}}$  est elle déterminée par la différence relative des HOMOs des donneurs et des accepteurs  $\Delta E_{\text{HOMO}} = E_{\text{HOMO}_{\text{donneur}}} - E_{\text{HOMO}_{\text{accepteur}}}$ . (Figure 17a). Cette découverte de l'influence de l'alignement des HOMOs du donneur et de l'accepteur du complexe intermoléculaire de transfert de charge est encore toute récente ( $\sim 2$  ans) et imparfaitement comprise. Il y a néanmoins consensus sur le fait que cet alignement des orbitales frontières occupées est le paramètre clef de contrôle dans le couplage de l'état CT avec son environnement immédiat.

**Observations expérimentales.** En 2015, l'arrivée d'accepteurs non-fullerènes performants donne un nouveau degré de liberté dans le choix du niveau énergétique des orbitales frontières de l'accepteur et permet l'étude de nouveaux alignements  $\text{HOMO}_{\text{donneur}}/\text{HOMO}_{\text{accepteur}}$  et  $\text{LUMO}_{\text{donneur}}/\text{LUMO}_{\text{accepteur}}$ . Avant cet avènement, seul le  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  et le  $\text{PC}_{70}\text{BM}$  étaient des accepteurs donnant des PCE respectables. À l'exception de moduler l'alignement des orbitales frontières des donneurs, peu de marge de manœuvre était disponible à l'expérimentateur pour

étudier l'influence de ces alignements énergétiques. L'arrivée d'une large variété d'accepteurs change la donne. En plus, cette nouvelle gamme d'accepteurs à l'origine de cellules montrant des PCE performants (10, 11%) et donnent des couches actives qui montrent une diminution de la force motrice nécessaire pour briser l'exciton. Les dispositifs solaires produits rapportent des pertes radiatives inférieurs de 100 mV à ce qu'elles devraient être, et surtout, des cellules solaires performantes malgré des  $\Delta E_{\text{HOMO}} = 0$  montrant la nécessité de réévaluer notre conception du fonctionnement des cellules solaires organiques.<sup>78</sup> Le modèle à deux états avec juste un état CT et un état fondamental ne peut pas justifier de manière rationnelle le comportement de ces états CT.



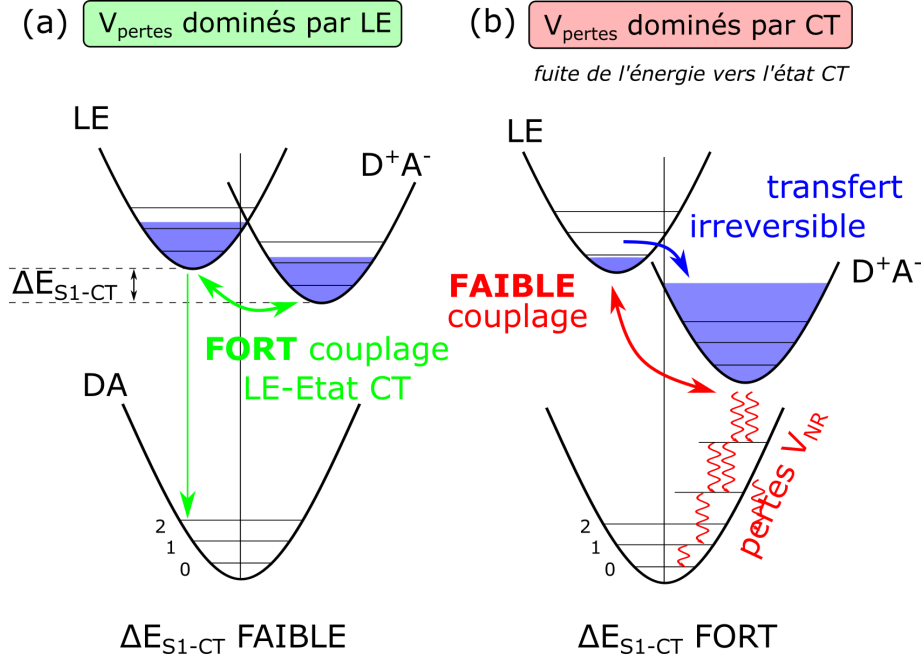
**Figure 18.** (a) Structure de D-iF. (b) Alignement des niveaux d'énergie permettant la formation des 9 couches actives différentes. (c) Spectres  $\text{EQE}_{\text{PV}}$  (lignes avec symboles) et  $\text{EQE}_{\text{EL}}$  (lignes) des 9 couches actives formées des trois accepteurs D-0F, D-2F, D-4F (violet, orange, vert) avec les trois accepteurs C8-ITIC, IT-4F, et PC<sub>70</sub>BM (cadre gauche, milieu, droit). En jaune l'émission de l'accepteur seul. Image modifiée de la littérature.<sup>76</sup>

Le besoin de transitionner vers un nouveau modèle ne peut mieux être démontré que par les résultats de Eisner *et al.* publié dans JACS en 2019 et rapportés à la Figure 18.<sup>76</sup> Ces travaux

rapportent les spectres d'émission des complexes de transfert de charge extraits de couches actives *bulk heterojunction* de dispositifs solaires organiques fonctionnels. Ces travaux montrent la transition « comportementale » de ce complexe interfacial en partant d'un complexe montrant des états excités purement CT vers un complexe montrant des états excités semblables à l'exciton local. Cette modulation du comportement photophysique est contrôlable à travers l'ajustement relatif des positions énergétiques des HOMOs du donneur par rapport à celles de l'accepteur. Brièvement, cette étude utilise trois donneurs D-iF ( $i = 0, 2$  ou  $4$ , structure dans la Figure 18a) dotés de trois HOMOs plus ou moins abaissées par l'électroattractivité croissante des 0, 2 ou 4 atomes de fluor greffés sur le corps du colorant. Trois accepteurs sont utilisés : C8-ITIC, IT-4F et PC<sub>70</sub>BM et forment donc avec les trois donneurs 9 couches actives ( $3 \times 3$ ) possédant des  $\Delta E_{\text{HOMO}}$  allant de 0 à 0,63 eV (Figure 18b). Plus le  $\Delta E_{\text{HOMO}}$  est fort (0.3-0.63 eV, lignes violettes, Figure 18c), plus l'émission de l'état CT est décalée vers le rouge et montre une quasi absence de structure vibrationnelle (caractéristique de l'état CT). Plus  $\Delta E_{\text{HOMO}}$  est faible (0.0-0.33 eV, lignes vertes, Figure 18c), plus l'émission de l'état CT est décalée vers le bleu jusqu'à se calquer à l'émission de l'accepteur (caractéristique d'un état LE-CT poussé vers LE). Puisque l'état CT contrôle le  $V_{\text{oc}}$ , plus l'émission est vers le rouge, plus la bande interdite sera basse énergie et donc le voltage maximum de sortie attendu sera faible. Qui plus est, une bande interdite faible implique aussi des désactivations non radiatives fortes, ce qui diminue d'autant plus les performances photovoltaïques du dispositif solaire. Ici, l'état de transfert de charge intermoléculaire évolue d'un caractère 100% état CT à un caractère  $\sim 90\%$  LE. Cette évolution est corrélée à une diminution de  $\Delta E_{\text{S}_1\text{-CT}}$  (Figure 18) et à une augmentation du  $V_{\text{oc}}$ , le tout avec de bonnes performances photovoltaïques  $\sim 10\%$  de PCE.

**Modèle théorique.** Ce qu'on observe est la propriété d'hybridation qu'a un état CT avec son environnement local. Lorsque la bande interdite de l'état CT approche celui de l'exciton local, le couplage électronique entre les deux états produit la formation d'un état hybride mixte avec un caractère à la fois excitonique et de transfert de charge (Figure 19). La force du couplage est proportionnelle à la force motrice  $\Delta E_{\text{S}_1\text{-CT}}$ . Plus la force motrice est faible ( $\Delta E_{\text{S}_1\text{-CT}} \rightarrow 0$ ) et plus le couplage est fort. Le complexe de transfert de charge intermoléculaire prends alors « copie » des propriétés photophysiques de l'exciton local (Figure 19a). À l'inverse, pour une force motrice forte, le couplage entre l'état CT et l'exciton local devrait être faible et le complexe de transfert

de charge intermoléculaire exhibera alors les propriétés typiques d'un état de transfert de charge (Figure 19b).



**Figure 19.** Schéma représentant les puits de potentiel d'un modèle du complexe intermoléculaire de transfert de charge à trois états pour un complexe intermoléculaire fortement hybridé avec son exciton local (a) et non hybridé (b). Courbes énergie-potential de l'exciton local (LE), de l'état CT ( $D^+A^-$ ) et de l'état fondamental (DA).

L'objectif actuel de la recherche est de prendre avantage de cette hybridization. En effet celle-ci permet de diminuer la population énergétique présente sur l'état CT qui est connue pour désactiver rapidement de manière non radiative. Diminuer la population de cet état permet donc d'augmenter le  $V_{oc}$  grâce à la réduction des probabilités de recombinaison à l'interface. Dans un premier temps, il était pensé que le couplage LE-CT était dommageable pour l'efficacité de génération de charge (*i.e.* la force motrice diminue). Mais il a été tout récemment prouvé (2020) que le temps de vie de séparation de charge est aussi contrôlée par le paramètre  $\Delta E_{S1-CT}$ . Surprenamment, cette faible force motrice de  $\Delta E_{HOMO} = 0,05$  eV permet aussi une génération de charges efficace. Cette diminution de la force motrice à l'interface se fait certes au prix d'une augmentation du temps nécessaire à la séparation de charge de 80 fs  $\rightarrow$  40 ps.<sup>79</sup> Mais cette augmentation du temps de vie ne semble pas impacter tant négativement les performances photovoltaïques des dispositifs solaires. Un des derniers records de PCE de 16,5% (janvier 2020) utilisait d'ailleurs une couche active avec un  $\Delta E_{HOMO} = 0$  eV.<sup>60</sup> Aujourd'hui encore l'origine

de l'énergie nécessaire à une production de charges séparées malgré un  $\Delta E_{\text{HOMO}} \approx 0$  reste sans réponse.<sup>80</sup> D'où provient l'énergie nécessaire pour surmonter l'interaction Coulombienne d'un exciton ? Quel rôle joue l'autre paramètre  $\Delta E_{\text{LUMO}}$  ? Deux questions ouvertes qui mettent en lumière le besoin vital d'un approfondissement de notre compréhension de cette interface. Avec un peu de recul et en mettant en perspective le rôle des états de transferts de charge dans la photosynthèse, on pourrait même remettre en question notre conception architecturale de l'interface. En effet, l'état de transfert de charge intermoléculaire est au centre des mécanismes de photoprotection des protéines photosynthétiques. C'est lui qui est utilisé pour dissiper rapidement l'excès de lumière d'une plante lors d'une illumination trop intense.<sup>81</sup> On pourrait donc spéculer sur la pertinence d'avoir de présent à l'interface des complexes intermoléculaires de transfert de charge montrant un fort caractère de transfert de charge tel qui est typiquement utilisé dans le monde végétal pour « l'élimination » de l'énergie excédentaire.

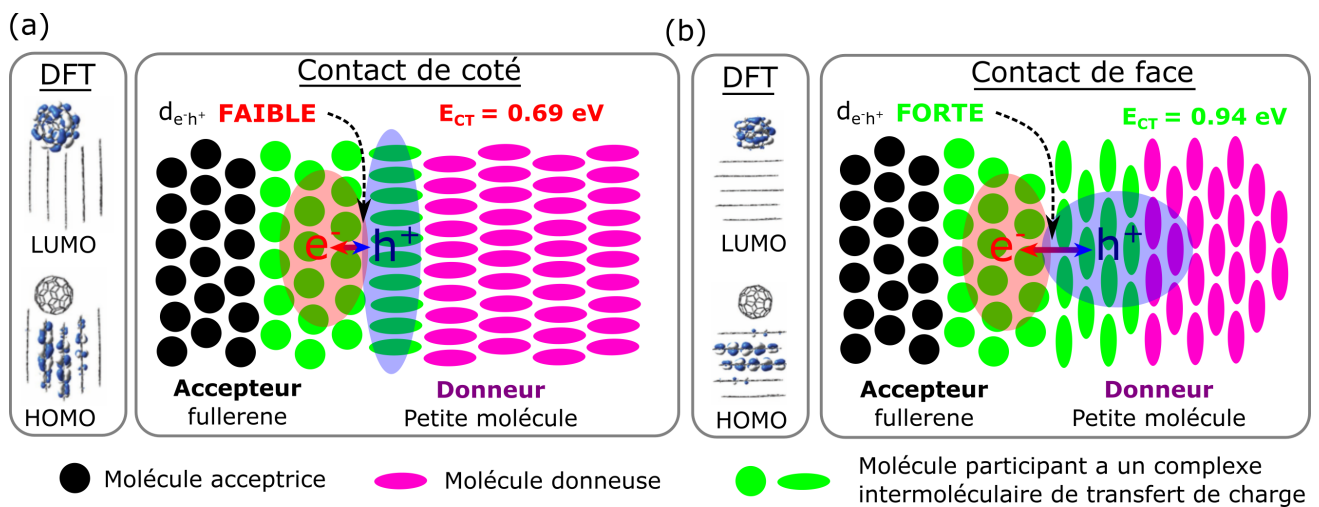
### I.3.2 Une multitude d'états CT simultanés

Quand on parle de complexes intermoléculaires de transfert de charge, il faut garder à l'esprit qu'ils sont formés par un contact incontrôlé entre la phase du donneur et de l'accepteur. La couche active d'une *bulk heterojunction* est une sorte de « jungle » où se retrouve simultanément des phases de donneurs et d'accepteurs de puretés différentes, plus ou moins cristallines avec une très large distribution des agencements spatiaux donneurs/accepteurs. Finalement dans une cellule solaire *bulk heterojunction* fonctionnelle ce n'est pas un complexe de transfert de charge mais une population éclectique de ces complexes qui est en réalité observé. Deux paramètres majeurs influençant leurs propriétés photophysiques et photovoltaïques sont aujourd'hui rapportés : l'orientation relative des deux colorants formant le complexe à l'interface et la morphologie de la couche active.

#### I.3.2.1 Orientation des colorants à l'interface

L'interface est un contact forcé entre un donneur et un accepteur. Il n'y a aucun contrôle possible de leurs positions relatives lors de la formation de l'interface. Dans la formation de la couche active, lors de l'évaporation rapide des solvants qui solubilisent le donneur et l'accepteur, deux types de positionnements extrêmes semblent coexister. Soit des contacts avec une orientation présentant de côté (Figure 20a) ou de face (Figure 20b) à la phase acceptrice. Ici,

un accepteur hautement symétrique, le fullerène, est utilisé pour diminuer le nombre de paramètres expérimentaux dans l'étude rapportée à la Figure 20.<sup>82</sup> Pour une interface de type coté, la distance électron-trou  $d_{e-h^+}$  est plus courte et la stabilisation par interaction Coulombienne est plus forte et donc l'énergie CT plus basse. Inversement, pour une interface de type face, la distance électron-trou  $d_{e-h^+}$  est plus grande ainsi la stabilisation par interaction Coulombienne moins prononcée et donc l'énergie CT plus haute. L'influence de cette variation face/coté sur l'énergie  $E_{CT}$  de l'état CT est de +0,17-0,25 eV.



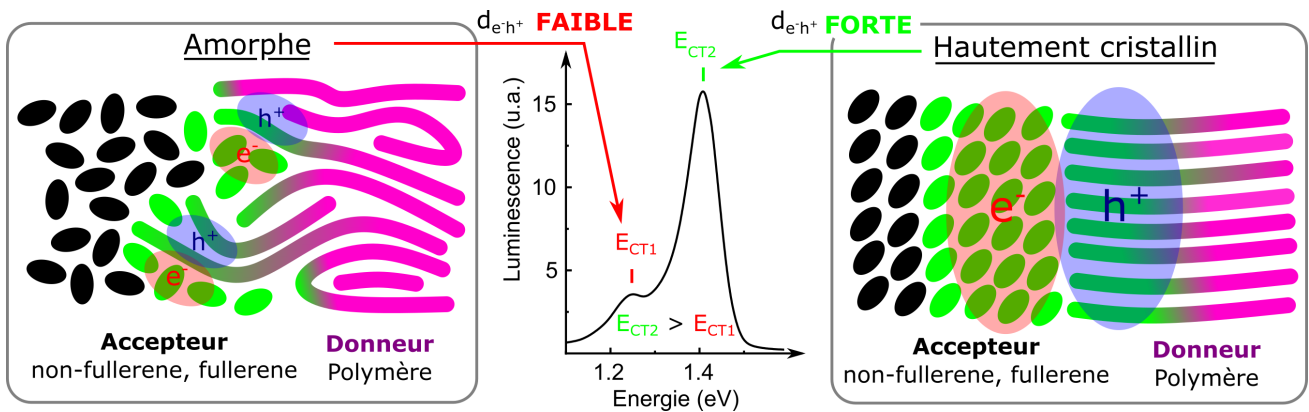
**Figure 20.** Schéma de la morphologie locale de l'interface et représentation des orbitales frontières de l'état CT en fonction du type de contact à l'interface : contact de côté (a) ou faciale (b). Images modifiées de la littérature.<sup>82</sup>

En application dans une cellule fonctionnelle, un état CT d'un complexe intermoléculaire de transfert de charge type face possède une plus haute énergie  $E_{CT}$  de +0,15 eV comparé à un contact de type coté, un meilleur  $V_{oc}$  et un meilleur  $J_{sc}$ .<sup>83</sup> Ce qui est intéressant, car l'augmentation du  $V_{oc}$  ne se fait pas au détriment d'un plus bas  $J_{sc}$ . Donc, un contrôle de l'alignement de ces complexes peut mener à des gains d'énergie brute. Ces deux exemples montrent l'importance qu'une petite variation d'agencement peut avoir « juste » sur les niveaux d'énergie des complexes et indirectement sur les propriétés photovoltaïques d'une cellule. Dans un dispositif solaire normal, ce n'est pas une, mais une multitude de complexes intermoléculaires qui sont simultanément présents. Une tendance qu'on pourrait corrélérer au nombre grandissant d'articles éprouvant le besoin d'utiliser plus qu'une gaussienne pour faire parfaitement fitter les spectres  $EQE_{EL}$  et  $EQE_{PV}$  rapportés.<sup>84,85</sup> Cette variation de l'état CT au niveau même de l'interface

brouille un peu plus les pistes dans l'étude *in vivo* de l'interface à travers des couches actives.

### I.3.2.2 Influence de la morphologie

La morphologie de la phase dans laquelle est rattaché le complexe intermoléculaire de transfert de charge influence aussi ses propriétés photophysiques. Un environnement désorganisé, ou amorphe, va localiser l'état CT sur un ou deux chromophores au maximum. L'électron et le trou vont être proches, donnant une forte stabilisation Coulombienne et donc une énergie du complexe plus basse (Section amorphe, Figure 21).<sup>63</sup> À l'inverse, dans un milieu hautement cristallin, l'état CT sera délocalisé sur un plus grand nombre de colorants. L'électron et le trou vont être loin, donnant une faible stabilisation Coulombienne et inversement une énergie du complexe plus haute (Section cristallin, Figure 21).<sup>63</sup> Ce comportement est mis en évidence dans une couche active de tétraphényldibenzoperiflanthène :C<sub>70</sub> ou deux états CT sont clairement dissociables dans le spectre d'émission de couche active de la *bulk heterojunction* (graphe, Figure 21).<sup>86</sup> À noter qu'il ne s'agit pas d'une bande vibrationnelle, car l'état CT<sub>1</sub> disparaît sous perturbation morphologique. L'influence de la morphologie cristalline ou amorphe amène des variations d'énergie CT  $\Delta E_{\text{Cristallin-Amorphe}} \approx 500 \text{ meV}$ .<sup>87</sup>

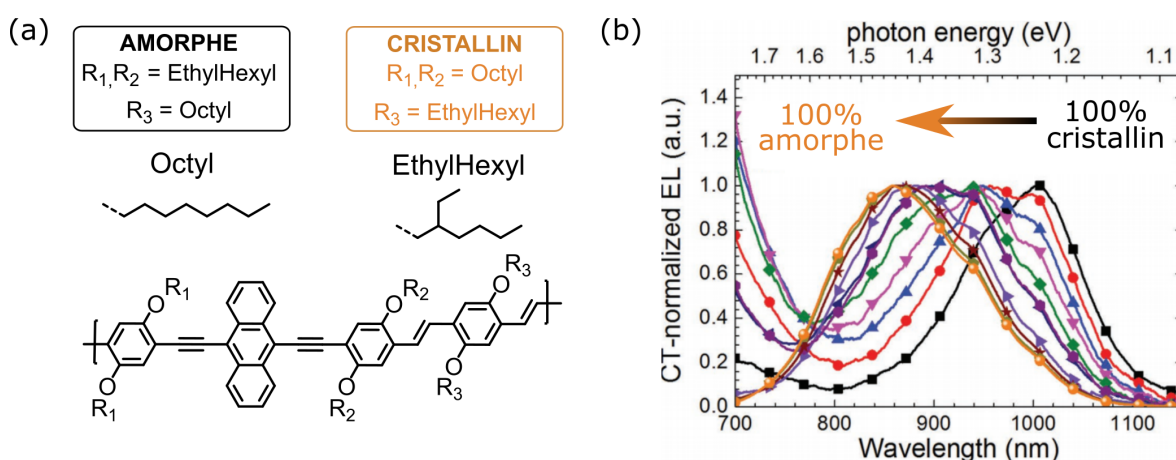


**Figure 21.** Émission de CT<sub>1</sub> et CT<sub>2</sub> correspondant à l'émission d'un état CT formé respectivement dans un environnement amorphe et cristallin. Image modifiée de la littérature.<sup>86</sup>

Pour ce cas, le mécanisme à l'origine de la variation morphologique de l'énergie CT fait moins consensus. L'augmentation de la cristallinité de la couche active est aussi rapportée corrélée avec une diminution de l'énergie  $E_{\text{CT}}$  de la transition du complexe de transfert de charge intermoléculaire.<sup>66,88,89</sup> Par exemple, dans le cas d'une couche active polymère : PCBM (structure, Figure 22a) ou la cristallinité du polymère est contrôlée structurellement par les chaînes



solubilisants qu'il porte. Le polymère est cristallin lorsqu'il porte des chaînes solubilisantes linéaire  $C_8$  et amorphe lorsque ses chaînes solubilisantes sont branchées  $C_8$  et stériquement encombrante. L'émission de la couche active se déplace vers le bleu simultanément avec l'augmentation de la cristallinité (Figure 22b) ; donc une énergie  $E_{CT}$  qui augmente avec le caractère amorphe de la couche active. La diminution de la bande interdite  $E_{CT}$  vers de plus basses énergies en milieu cristallin est justifiée par une interaction différente des moments dipolaires entre les donneurs et accepteurs et/ou des variations de la polarisation à l'interface.



**Figure 22.** (a) Structure des isomères structuraux utilisés. (b) Spectres d'émissions des états CT d'une couche active polymère : PCBM 2 :3 avec une augmentation progressive du taux de polymère amorphe de 0 à 100% du contenu total en polymère. Image modifiée de la littérature.<sup>90</sup>

Si les raisons qui mènent à une variation significative des propriétés photophysiques et photovoltaïques font encore débat, il y a une entente sur le fait que la morphologie à l'interface est un troisième paramètre, en plus de l'identité chimique du donneur et de l'accepteur, qui est décisif dans la formation de ces mystérieux complexes et sur lequel on peut avoir contrôle.<sup>91</sup> Mettant ainsi en avant la nécessité de développer des modèles expérimentaux de complexes intermoléculaires de transfert de charge pour isoler les états CT les uns des autres et comprendre les règles de fonctionnement qui régissent cet interface.

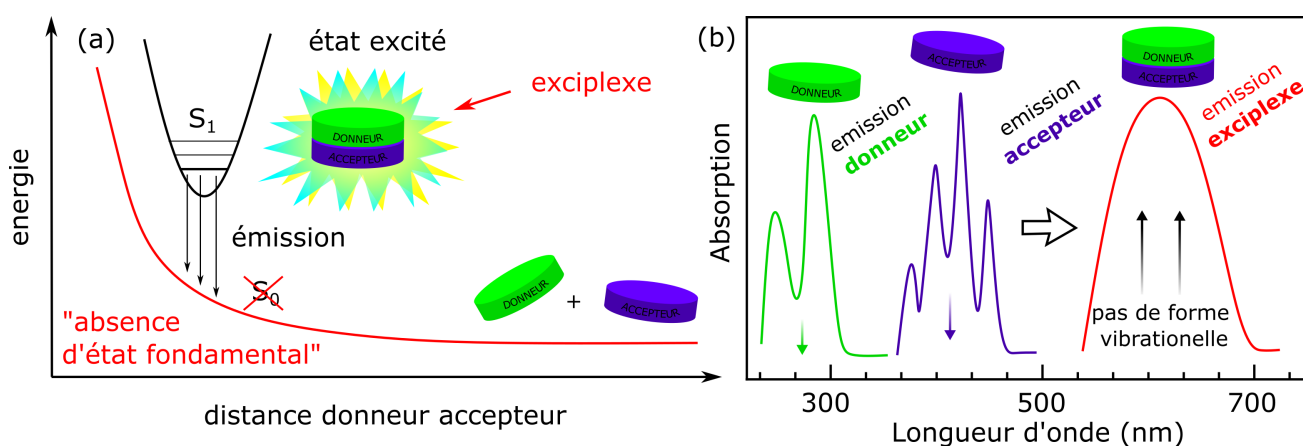
### I.3.3 Finalement que connaît-on de ses propriétés photophysique ?

Ces deux dernières sous-sections ont montré que le complexe intermoléculaire de transfert de charge est l'espèce active responsable des performances photovoltaïques d'une cellule solaire organique. Paradoxalement, celui-ci est bien mal connu. Dû à son inaccessibilité expérimentale, à la

présence de multiples complexes intermoléculaires de transfert de charge simultanément dans une couche active, on dispose de bien peu d'information à son sujet aujourd'hui. En photophysique, les colorants sont souvent comparés et catégorisés selon leurs propriétés photophysiques basiques comme : le spectre d'absorption, le spectre d'émission, le temps de vie de fluorescence... etc. Finalement, en faisant un bilan de la littérature, que connais-t-on réellement de ces complexes intermoléculaires de transfert de charge ?

### I.3.3.1 Propriétés d'absorption et d'émission

L'absorption est sans aucun doute la propriété qui a fait couler le plus d'encre. Avant d'aller plus loin, il est important de dissocier : (1) le terme *complexe de transfert de charge* qui désigne physiquement l'assemblage supramoléculaire de deux molécules. C'est le plus petit élément discernable qui constitue l'interface. Et (2) le terme *état de transfert de charge* (État CT) qui désigne l'état responsable de la transition électronique donneur  $\rightarrow$  accepteur du complexe de transfert de charge. Cette transition est particulière et porte le nom de transfert de charge, car lors de l'excitation, la charge (*i.e.* l'électron) passe d'une molécule à l'autre. Du au faible recouvrement orbitalaire entre l'état fondamental et le premier état excité, cette transition est faiblement autorisée et devrait exhiber une faible absorptivité. Cette ségrégation électronique est visible dans les orbitales frontières présentées dans la Figure 13c. L'électron est situé sur la HOMO du donneur à l'état fondamental et sur la LUMO du (PC<sub>61</sub>BM) à l'état excité.



**Figure 23.** (a) Schéma représentant les courbes d'énergie-potentielles d'un exciplexe et de ses constituants libre à l'état fondamental (b) comparaison des spectres d'émission du donneur, de l'accepteur et de l'exciplexe

La théorie prédisant l'absorption et l'émission des complexes de transfert de charge de l'interface est développée dans les années 1990. Elle s'applique à l'époque à l'absorption et l'émission des exciplexes en solution. Ces assemblages supramoléculaires sont ce qu'il se rapproche le plus de l'interface. C'est pourquoi les prédictions des années 90 sont encore aujourd'hui la base la plus solide pour interpréter les bandes d'absorption et d'émission de la couche active d'une cellule solaire de type *bulk heterojunction*. La théorie a été développée à partir de résultats de spectroscopie d'absorption et d'émission d'une série d'études sur de petites molécules donneuses (hexaméthylbenzène, durène, xylène) et acceptrices (tétracyanobenzènes, tétracyanoanthracène) en solution.<sup>92</sup> Les exciplexes sont des assemblages supramoléculaires qui n'existent qu'à l'état excité. Ils sont formés d'un donneur d'électron et d'un accepteur d'électron. À l'état excité seulement, l'électron dans la LUMO du donneur peut être transmis à la LUMO de l'accepteur de manière similaire à ce qu'il se passe dans un complexe de transfert de charge intermoléculaire. La différence est qu'ici le contact entre le donneur excité ( $D^*$ ) et l'accepteur (A) se fait aléatoirement lors d'une collision tel que  $D^* + A \xrightarrow{\text{collision}} DA^* \xrightarrow{CT} D^+A^-$ . Et contrairement à l'interface des cellules solaires, où le donneur et l'accepteur sont forcés ensemble par la nature solide de la couche active, les exciplexes se dissocient lors de la désexcitation. Il n'existe donc pas d'état fondamental (cadre gauche, Figure 23). L'absence d'état fondamental implique une absence de niveaux vibrationnels et donc une bande d'émission sans structure vibrationnelle (cadre droit, Figure 23).

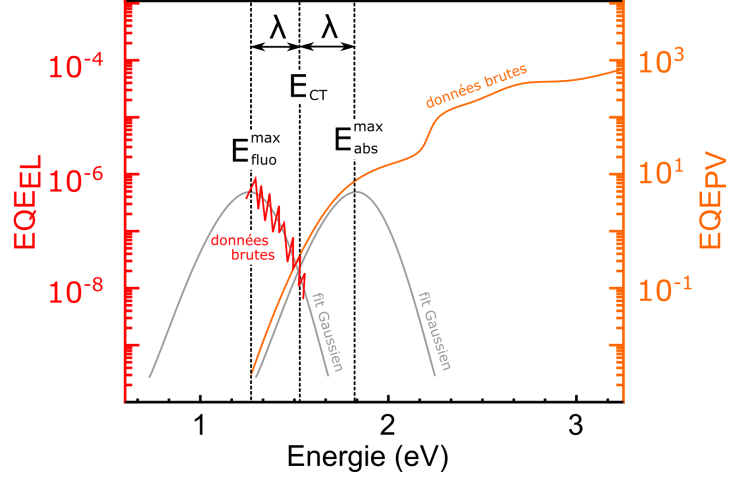
L'idée derrière la théorie est que l'interaction des complexes de transfert de charge est simplifiée par  $D^* + A \rightarrow D^+A^-$  et  $D^+A^- \rightarrow D + A$ . Le processus photophysique est un transfert d'électron. Il est donc interprété dans le cadre de la théorie de Marcus<sup>93</sup> donnant une absorption et une émission prédite selon les équations 3 et 4.<sup>68</sup>

$$\text{Absorption : } \sigma(E)E = \frac{f_\sigma}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(\frac{-(E_{CT} + \lambda - E)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (3)$$

$$\text{Emission : } \frac{I_f}{E} = \frac{f_{I_f}}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(\frac{-(E_{CT} - \lambda - E)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (4)$$

Où  $E_{CT}$  est l'énergie de l'état de transfert de charge,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\lambda$  l'énergie de réorganisation de l'état de transfert de charge ( $2\lambda$  typiquement  $\sim 0,4$  eV<sup>63</sup>)

et  $f_\sigma$  et  $f_{I_f}$  sont des paramètres proportionnels au carré de l'élément de la matrice de couplage dipolaire électrique.

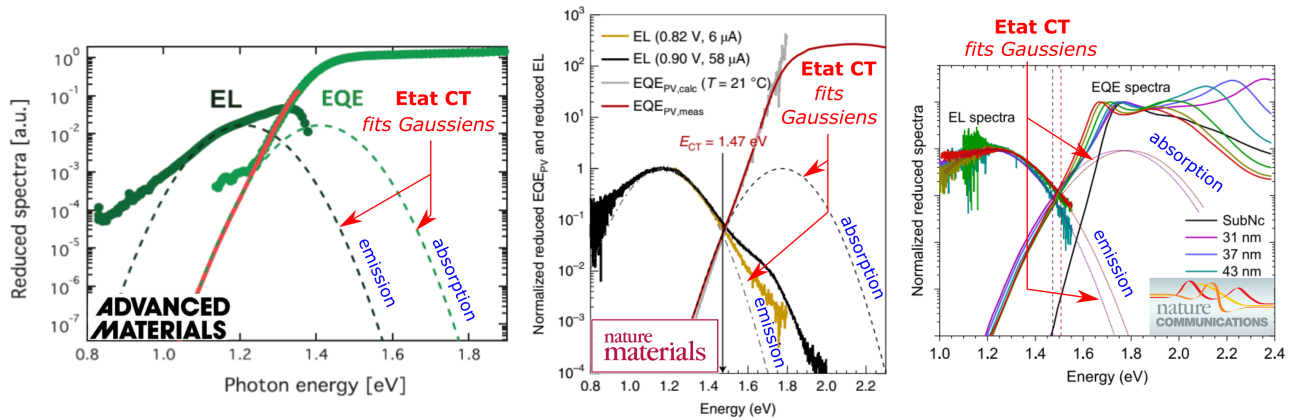


**Figure 24.** Spectres  $\text{EQE}_{\text{PV}}$  et  $\text{EQE}_{\text{EL}}$  typiques utilisés pour appliquer un fit Gaussien sur les bandes de plus faibles absorption et sur les bandes d'émission donnant accès au niveau d'énergie  $E_{\text{CT}}$  de la bande de transfert de charge présente à l'interface de la cellule solaire de type *bulk heterojunction*.

Selon les équations 3 et 4, les spectres d'absorption et d'émission sont  $\propto \exp(-E^2)$ . Elle prédisent une absorption et une émission sous forme de courbes Gaussiennes centrées respectivement en  $E_{\text{CT}} + \lambda$  et  $E_{\text{CT}} - \lambda$  (lignes grises, Figure 24). Obtenir expérimentalement les spectres d'absorption et d'émission donne donc accès à la bande interdite de l'état CT :  $E_{\text{CT}}$ . En pratique, cette valeur est obtenue à partir du spectre du rendement quantique externe photovoltaïque  $\text{EQE}_{\text{PV}}$  (lignes oranges, Figure 24) et de rendement quantique externe de luminescence  $\text{EQE}_{\text{EL}}$  (lignes rouges, Figure 24). Par contre les complexes de transfert de charge sont en net infériorités numériques par rapport aux donneurs et aux accepteurs dans leurs phases pures comme le montre la Figure 5 ou les volumes de polymères et de PCBM surpassent la surface. Leurs signaux sont donc cachés parmi les bandes d'absorption et d'émission. De plus, les complexes de transfert de charge sont pratiquement non émissifs ( $\text{EQE}_{\text{EL}} \sim 10^{-6}$  à  $10^{-9}$ )<sup>94</sup> ce qui donne des spectres  $\text{EQE}_{\text{EL}}$  proches des limites de détections des appareils. L'aide d'une échelle logarithmique est donc indispensable pour l'application de fit Gaussiens. Le pic d'émission le plus haut en énergie d'un spectre  $\text{EQE}_{\text{EL}}$  donne  $E_{\text{fluo}}^{\text{max}}$  (Figure 24) et la traînée la plus basse en énergie du spectre de  $\text{EQE}_{\text{PV}}$  donne  $E_{\text{abs}}^{\text{max}}$  (Figure 24). Ceci permet d'accéder à la valeur  $E_{\text{CT}}$  obtenu par l'équation 5.

$$E_{CT} = \frac{E_{fluo}^{max} + E_{abs}^{max}}{2} \quad (eV) \quad (5)$$

Cette méthode est la base expérimentale de la vaste majorité des études qui portent sur la compréhension des complexes intermoléculaires de transfert de charge. Figure 25 montre trois exemples de fits Gaussien typiquement rapportés dans la littérature.<sup>95-97</sup> Bien que cette technique est celle qui donne l'approximation la plus exacte de la position de  $E_{CT}$  (*i.e.* c'est notamment grâce a cette méthode que la corrélation  $E_{CT}/V_{oc}$  a été observée pour la première fois, Figure 15), on peut voir qu'aucun fit ne correspond parfaitement aux courbes  $EQE_{PV}$  et  $EQE_{EL}$ . Les signaux sont typiquement faibles pour ces analyses. Il a d'ailleurs été prouvé que ces résultats soient sensibles à la morphologie et à l'épaisseur de la couche active. En 2018, il a été montré dans des travaux de List *et al.*<sup>98</sup> que pour des couches actives ayant une épaisseur supérieure à 135 nm (les couches actives des cellules solaires peuvent monter jusqu'à 150 nm d'épaisseur<sup>99</sup>), les microcavités présentes dans la couche active induisent des erreurs sur le spectre d'émission et donc des incertitudes dans le calcul d' $E_{CT}$  de l'ordre de 0,35 eV.<sup>98</sup>



**Figure 25.** Exemples de fits Gaussiens appliqués sur trois exemples de couches actives de *bulk heterojunctions* provenant d'articles dans *Advanced Materials* (2019),<sup>95</sup> de *Nature Materials* (2019)<sup>96</sup> et de *Nature Communication* (2019).<sup>97</sup>

Ces méthodes permettent d'avoir une idée plus claire des spectres d'absorption, d'émission et donc du niveau d'énergie  $E_{CT}$  du complexe de transfert de charge. Elles mettent surtout en lumière les limites qui brident l'avancement de la compréhension des propriétés des complexes de transfert de charge. Par exemple, à notre connaissance, il n'existe pas d'exemple d'acquisition d'un spectre d'absorption complet (de 350 à 900 nm) d'un complexe de transfert de charge

intermoléculaire seul (sans recouvrement spectral avec d'autres espèces). Les propriétés photo-physiques de base nécessaires à une bonne compréhension du rôle d'un état CT dans une cellule solaire en fonctionnement sont à l'heure actuelle indisponibles.

### I.3.3.2 Absorptivité

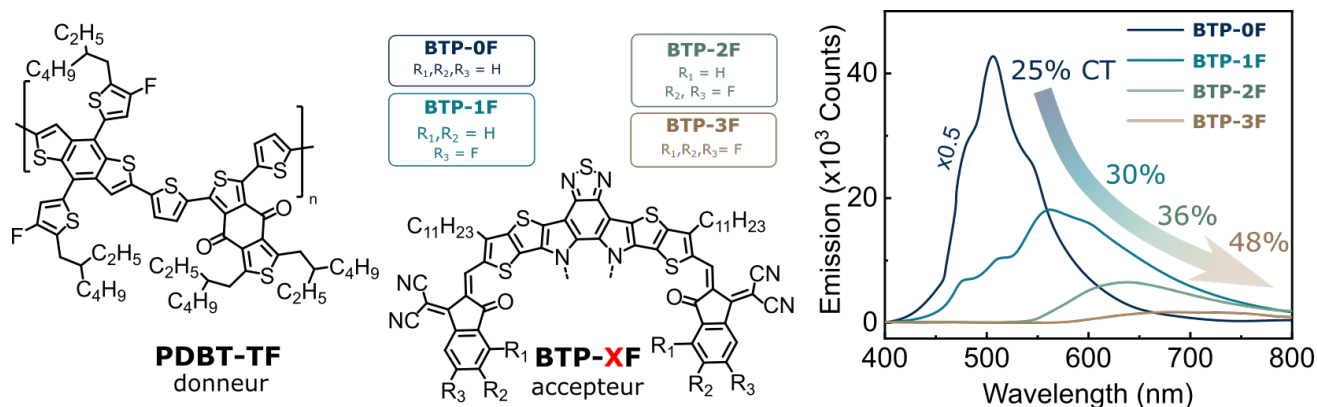
Quelle est l'intensité d'absorption de la transition électronique de transfert de charge? Une réponse rapide serait de dire qu'il n'existe pas de résultats expérimentaux permettant d'étayer les calculs expérimentaux et théoriques prédits dans les années 1960-1980. Il y a néanmoins un très large consensus dans la littérature sur le fait que l'absorptivité de ces complexes soit très faible : « *optical transitions from the ground state to the CTE* (Charge Transfer Exciton dans l'article) *are possible even if the oscillator strength is general (y) weak* »<sup>100</sup> (Advanced Functional Materials, 2007) « *the CTC* (Charge Transfer Complex dans l'article) *which typically has a very low absorption coefficient* »<sup>101</sup> (Advanced Functional Materials, 2008), « ... *yet the oscillator strength of such a transition* (la transition CT) *is quite low.* »<sup>102</sup> (Material Horizons 2018) ou encore « ... *manifested by the weak absorption (negligible transition dipôle moment) between the ground and CT states* »<sup>84</sup> (Chemistry Material 2019).

Dans certains articles, il est fait référence à une force oscillatrice  $f \sim 10^{-4}$  équivalente à un  $\epsilon \sim 10$  soit une quasi-absence d'absorption.<sup>103</sup> Une valeur qui pourrait néanmoins être prise avec un peu de recul sachant qu'elle provient de calculs de 1966 utilisant comme modèle un cristal cubique face centrée d'atomes d'hélium.<sup>104</sup> Des valeurs de  $f \sim 10^{-2}$  équivalentes à un  $\epsilon \sim 1000$  sont néanmoins rapportés dans des calculs théoriques sur des couches actives pentacène : tetracène.<sup>105</sup> Une valeur cohérente avec les résultats trouvés en annexes des articles récents portant sur des simulations DFT suggérant un  $f \sim 10^{-2}$  à  $10^{-3}$ .<sup>106</sup>

### I.3.3.3 Rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique d'émission d'un état CT ne peut être rapporté directement car il est contaminé par l'absorption et l'émission des donneurs et accepteurs pures dans leurs phases respectives. Il est néanmoins rapporté en électroluminescence avec des valeurs de  $\Phi_F \sim 10^{-4}$  en émission<sup>107</sup> et de  $\Phi_{EL} \sim 10^{-6}$ .<sup>108</sup> À défaut d'avoir accès à un complexe intermoléculaire de transfert de charge pur, on a facilement accès aux morphologies *bulk heterojunction* des couches

actives des cellules solaires organiques. Dans une couche active efficace, l'immense majorité de l'excitation converge vers les complexes de transfert de charge intermoléculaires. En absence d'électrodes pour y extraire les charges, la majorité des charges générées à l'interface se recombinaient à travers les complexes de transfert de charge. L'émission y est donc directement représentative de celle des complexes.

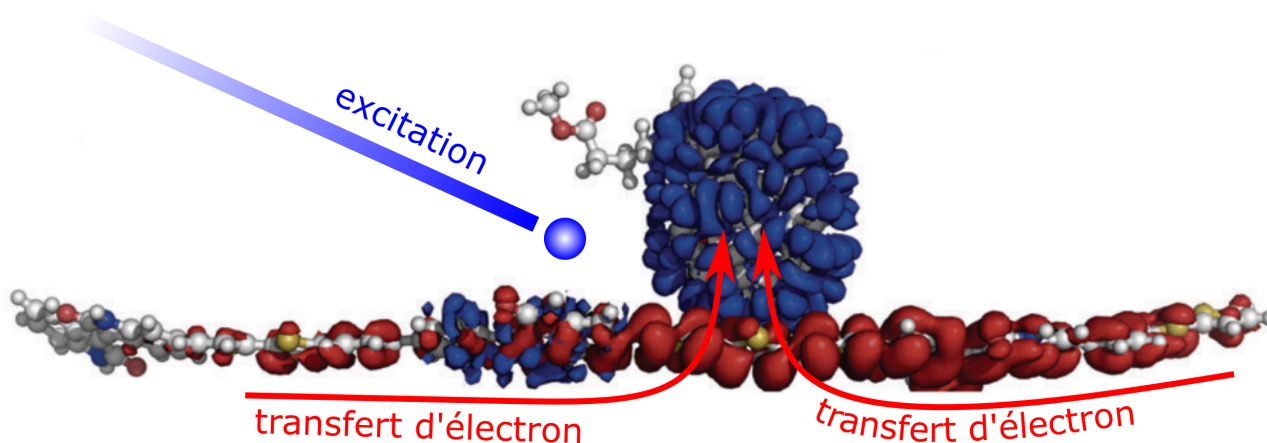


**Figure 26.** Structure du PDBT-TF et BTP-XF utilisés dans les couches actives. X représente le nombre d'atomes de fluor couplés à chacune des extrémités de l'accepteur. Spectres d'émission des couches actives PDBT-TF : BTP-XF ( $X = 0, 1, 2, 3$ ) associées au caractère CT de la transition électronique du complexe CT allant de 25% à 48%. Image modifiée de la littérature.<sup>77</sup>

Cette méthodologie pour sonder le comportement d'un complexe intermoléculaire de transfert de charge est appliquée à la Figure 26. Une couche active est constituée de PDBT-TF : BTP-XF (structures montrées à la Figure 26). Ces deux colorants ont une faible différence de niveaux d'énergies  $HOMO_{PDBT-TF}$  et  $HOMO_{BTP-XF}$ . Ceci conduit à une hybridation des états CT et de l'exciton local. Cette hybridation permet de produire quatre complexes de transfert de charge avec des caractères CT variant de 25% à 48% (*i.e.* % de densité du trou localisé sur la partie donneur du complexe de transfert de charge entier). Le caractère CT étant le ratio de transition électronique de type transfert de charge comparé aux autres transitions qui peuvent avoir lieu dans un complexe intermoléculaire de transfert de charge. Les spectres d'émission (Figure 26) montrent une réduction d'intensité d'émission originale de près de 98% pour une augmentation de seulement 23% du caractère CT. Bien qu'un spectre d'émission ne définisse pas un rendement quantique, on peut raisonnablement spéculer que pour un complexe possédant un état 100% CT, ses rendements quantiques  $\Phi_F$  et  $\Phi_P$  tendent vers 0. Cette expérience illustre le caractère non émissif attendu pour un complexe de transfert de charge et pour l'interface d'une cellule solaire

organique.

#### I.3.3.4 Description par calculs théoriques

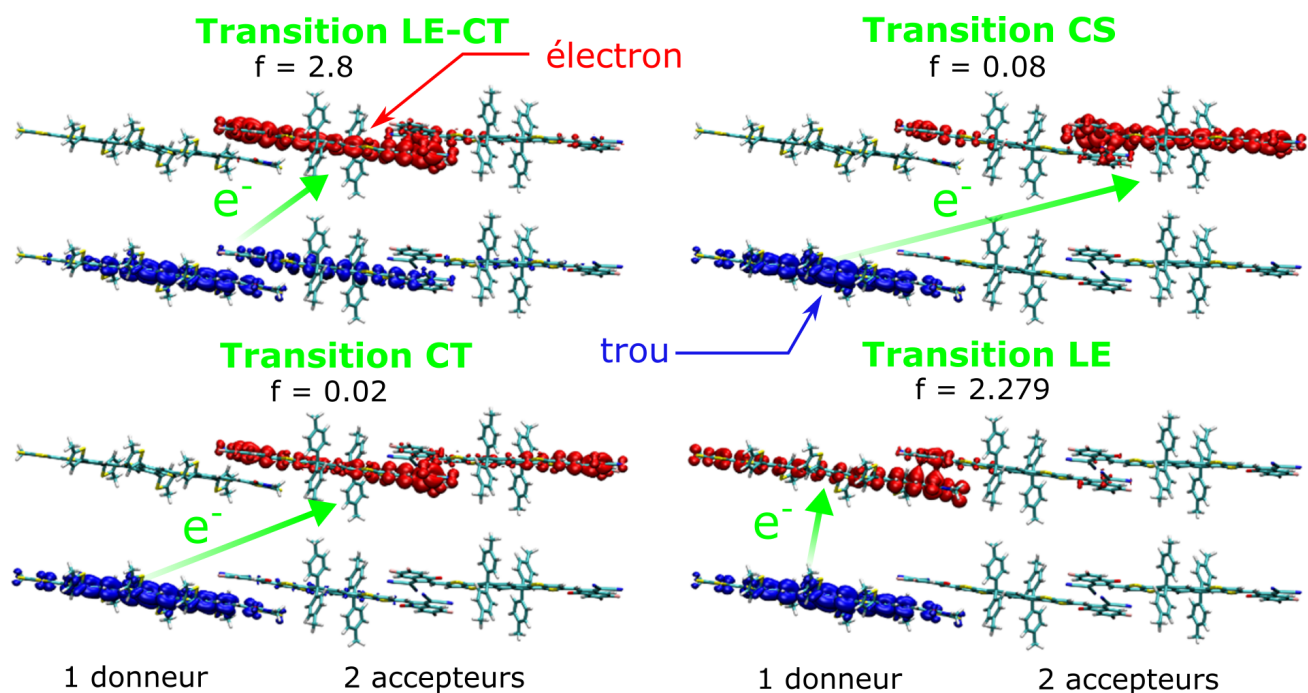


**Figure 27.** Orbitales frontieres (HOMO en rouge, LUMO en bleu) calculée sur un complexe intermoléculaire de transfert de charge oligomère :PC<sub>71</sub>BM. Image modifiée de la littérature.<sup>109</sup>

Les calculs théoriques montrent l'interface comme aucune autre méthode expérimentale n'y a accès. Ils permettent de simuler la distribution spatiale des électrons, mais aussi de prédire les énergies des niveaux énergétiques des orbitales frontières d'un complexe CT. Ils représentent une fraction importante de la littérature qui participe à la compréhension du fonctionnement de l'interface. Les simulations DFT faites sur des complexes CT prévoient que lorsqu'il y a un contact entre un donneur et un accepteur, il y a formation d'une nouvelle transition électronique avec une densité électronique partant du donneur et arrivant à l'accepteur. Les travaux de Few *et al.* (Figure 27) en sont un exemple très visuel.<sup>109</sup> On voit que l'électron (bleu) est spatialement localisé sur le PC<sub>71</sub>BM tandis que le trou (rouge) est spatialement localisé sur l'oligomère. La séparation électron → accepteur et trou → donneur n'est pas non plus parfaite. On peut voir qu'il existe une petite probabilité de trouver l'électron sur l'oligomère (gauche du PCBM). Le complexe de transfert de charge produit néanmoins une forte localisation de l'électron sur l'accepteur.

Les calculs DFT montrent aussi qu'un complexe intermoléculaire de transfert de charge peut posséder plusieurs transitions électroniques disponibles simultanément.<sup>110</sup> Par exemple, dans le cas d'un assemblage DRTB-T : IT-4F, six transitions électroniques sont possibles (quatre d'entre elles sont à la représentées Figure 28) provenant de trois catégories de transitions différentes :





**Figure 28.** Simulation d'un complexe intermoléculaire de transfert de charge constitué d'une molécule donneuse DRTB-T et de deux molécules acceptrices IT-4F. En rouge et bleu sont respectivement les localisations spatiales des électrons et des trous. Images modifiées de la littérature.<sup>110</sup>

(1) Les transitions basées à partir d'un exciton local où l'état fondamental et l'état excité sont tous deux localisés sur la même molécule. (2) Les transitions basées à partir d'un état CT où l'état fondamental et l'état excité sont localisés sur deux molécules différentes mais où l'électron et le trou sont encore couplés ensemble (3) Les transitions basées à partir d'un état de charges séparées (CS) où l'état fondamental et l'état excité sont localisés sur deux molécules différentes et où l'électron et le trou ne sont plus couplés ensemble, typiquement à plusieurs molécule d'écart. Cette dernière transition est typiquement faiblement permise, voir interdite. Ici, dans les travaux de Han *et al.*<sup>110</sup>, deux transitions provenant d'états CT « purs », deux transitions provenant d'états hybrides incluant la participation de l'exciton local (LE) LE :CT, une transition provenant d'un état LE qui possède néanmoins une petite contribution CT et même une transition originaire d'un état CS. La force oscillateur des transitions électroniques est faible pour les états CT ( $\sim 10^{-2}$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Ceci est conforme avec les forces oscillateur rapportées dans la section I.3.3.2. La transition électronique vers un état CS est cependant faiblement permise ( $\epsilon \sim 5000$ ). Les états hybrides LE-CT sont, eux, totalement permis. Les distances électrons-trous sont en moyenne de 1,2 nm pour le cas LE-CT, intermédiaire, soit 3,2 nm pour le cas CT, et de 0,7 nm pour le cas LE.

Finalement, la présence d’une multitude de transition pour un même complexe intermoléculaire de transfert de charge mets en avant que tout n’est ni blanc ni noir, qu’un complexe de transfert de charge ne montre pas une seule transition de type transfert de charge mais bien simultanément plusieurs transitions avec chacune leurs propres caractères de transfert de charge plus où moins prononcées. Bien sur, les calculs théorique par DFT ne doivent pas être pris comme des résultats absolus, mais ils permettent de donner une idée sur les dynamiques du fonctionnement de ces complexes. Avec la notion d’exciton locale, les calculs DFT mettent aussi en avant l’importance de l’environnement. Les phases cristallines de donneurs et d’accepteurs pure entourant l’interface jouent aussi un rôle central dans le comportement de ces complexes.

### I.3.4 Problématique : Une interface inaccessible

Paradoxalement, l’interface d’une couche active de type *bulk heterojunction* est la partie la plus importante de la cellule mais c’est aussi celle la plus difficile d’accès. L’origine du problème peut être comprise dans la manière avec laquelle on perçoit une molécule. D’un point de vue purement chimique, deux molécules avec la même structure sont identiques. Du point de vue du comportement photophysique, l’environnement est indissociable de la molécule et un colorant doit toujours être considéré comme l’ensemble « colorant + environnement ». Le cas idéal est un colorant solubilisé dans un solvant. Il permet d’isoler les molécules/polymères les unes des autres par l’intermédiaire des molécules de solvant. Ces molécules de solvant ont des bandes interdites trop larges les rendant photophysiquement silencieuses dans la région spectrale de fonctionnement de la cellule. Il est alors ainsi possible d’obtenir les propriétés photophysiques de ces molécules/polymères (absorption, émission, temps de vie de fluorescence, etc.) et d’avoir accès à leurs niveaux énergétiques (HOMO, LUMO). À l’état solide, le cas est plus compliqué, car les colorants sont en contact direct. De nouveaux couplages se font entre les moments dipolaires des chromophores voisins, la transmission d’énergie entre colorants est permise et surtout la formation de nouvelles espèces photophysiques bi- ou multi-moléculaires est possibles.

À l’état de complexe intermoléculaire de transfert de charge, analyser les propriétés photophysiques de ce complexe atteint un summum de difficulté. Cette espèce est formée par l’interaction proche d’un donneur et d’un accepteur lors d’un contact *forcé* et *incontrôlé* par le caractère solide de la couche active. La notion de *contact forcé* est ici utilisée dans le sens que si le donneur et

l'accepteur étaient solvatés, alors ils ne formeraient pas d'agrégats bimoléculaires stables. Donc, à l'état solide, ces complexes donneur-accepteur ne se forment qu'à l'interface des phases de donneurs purs et d'accepteurs purs. La notion *d'absence de contrôle* est ici utilisée pour mettre en avant le fait qu'une multitude de complexes intermoléculaires de transferts de charges sont formés simultanément en fonction des orientations spatiales relatives du donneur et de l'accepteur mais aussi de l'environnement local cristallin ou amorphe du complexe de transfert de charge formé. De plus, bien que la morphologie *bulk heterojunction* tend à maximiser l'interface, cette interface se retrouve néanmoins en large infériorité comparée à la quantité de colorants donneurs et d'accepteurs dans leurs phases pures respectives. Ceci dilue le signal de l'interface dans les signaux des donneurs et accepteurs.

À ces problèmes « physiques » s'ajoute un problème temporel. En effet, au delà de la quantité catalytique de complexes de transfert de charge, les phénomènes de transfert électronique sont des phénomènes ultrarapides qui se déroulent à l'échelle de la femtoseconde, et étudier des phénomènes ultrarapides nécessite des pulses de lumières ultrarapides et donc des échantillons « ultraconcentrés ». Cette situation entre en contradiction directe avec la nature de la couche active d'une *bulk heterojunction* : deux phases pures interpénétrées ou la majorité du volume est constitué de donneurs et d'accepteurs purs. Ce qui rend le complexe de transfert de charge l'espèce la plus difficile d'accès à un expérimentateur. Paradoxalement, c'est aussi cette quantité catalytique de complexes qui dicte les propriétés photovoltaïques d'une cellule solaire et qui détermine ses performances. La problématique de la compréhension du fonctionnement de ces complexes est aussi difficile que la récompense de la réponse à cette question en serait payante. Elle permettrait de définir les paramètres qui régissent le fonctionnement d'une cellule solaire. Conséquemment, ceci permettrait d'adapter les designs synthétiques des donneurs/accepteurs sur une base théorique solide pour rendre plus performante l'interface, d'améliorer la couche active d'un dispositif solaire et de toucher les PCE des dispositifs solaires inorganiques.

## I.4 Objectifs de cette thèse

Cette thèse a pour objectif d'étudier les matériaux de la couche active d'une cellule solaire organique. Elle s'attardera dans un premier temps sur les polymères donneurs. L'objectif sera

d'étudier l'influence de la qualité du polymère sur ses performances photophysiques. La méthode développée pour obtenir des polymères « sans défauts » sera ensuite appliquée à un nouveau polymère à base de porphyrine et de diketopyrrolopyrrole qui sera testé pour ses performances en cellule solaire organique de type *bulk heterojunction*. Finalement l'interaction entre les matériaux donneurs et accepteurs sera étudiée à travers une interface donneur-accepteur reconstituée en solution à l'aide de modèles supramoléculaires.

**Amélioration de la qualité du polymère donneur.** Dans un premier temps l'objectif du *Chapitre 3* est d'étudier l'influence de la pureté d'un polymère sur ses propriétés photophysiques. Lors d'une polycondensation, il est possible d'intégrer dans une chaîne de polymères des couplages ou des défauts indésirables. Le problème est inhérent aux polymères. En effet, on ne peut retirer après synthèse des défauts si ceux-ci se trouvent coincés au milieu d'une chaîne polymérique. Au contraire de la synthèse de petites molécules qui permet une séparation facile du produit désiré de ses impuretés. Le but sera donc dans un premier temps de développer une méthode permettant de quantifier le nombre d'impuretés présents post-polycondensation dans une chaîne de polymère. Ensuite, on enquêtera sur les conséquences de ces impuretés sur les propriétés photophysiques du matériau. On verra que les conditions méthodologiques de polycondensation sont un levier efficace pour mettre un terme à ce problème. L'objectif sera donc de développer une méthode de polycondensation résiliente donnant à la fois des polymères possédant un nombre de monomères maximal tout en présentant un nombre minimum de défauts. Ces deux facteurs sont capitaux dans le but d'obtenir des dispositifs solaires reproductibles et montrant des performances photovoltaïques compétitives.

**Application d'un polymère donneur à un dispositif solaire organique.** Dans un second temps, le *Chapitre 4* de cette thèse s'intéressera à l'application de cette méthode de polycondensation à la production d'un nouveau polymère semi-conducteur. Celui-ci sera utilisé dans un dispositif solaire organique. Plus particulièrement, les travaux seront séparés en une partie synthèse et caractérisation photophysique à Sherbrooke et une partie production des dispositifs solaires organiques en collaboration avec le Professeur Ganesh Sharma (Institute of Information Technology de Jaipur) en Inde. L'objectif du projet sera divisé selon deux axes. Le premier sera la comparaison des performances de dispositifs solaires faits avec des accepteurs fullerène et des accepteurs non-fullerènes. Cette partie montrera l'importance de la co-absorption pour la

production d'un dispositif solaire organique performant. Le second axe étudiera la comparaison entre les performances d'un polymère et celles d'un oligomère. Cet aspect confirmera l'importance d'utiliser des polymères à longues chaînes dans la partie donneur pour obtenir des PCE satisfaisants.

**Reproduction de l'interface en solution.** Finalement, le *Chapitre 5* a pour but de comprendre le fonctionnement de l'interface lors des quelques premières centaines de femtoseconde suivant l'absorption d'un photon. Pour ça, six colorants seront synthétisés et chacun équipés d'un ou deux motifs pyrène pour « coller » aux surfaces graphitiques. En parallèle, deux substances graphitiques différentes seront préparées : d'une part du graphène réduit chimiquement (RGO) et d'autre part des nanorubans de graphènes (GNR). Le premier a une bande interdite quasiment nulle et servira de preuve de concept à la formation d'assemblages supramoléculaires en solution. Le second a une réelle bande interdite. Il servira de modèle à l'interface trouvée dans la couche active des cellules solaires organiques de type *bulk heterojunctions*. En tout, douze catégories de complexes intermoléculaires de transfert de charge seront observés (six pour le RGO ; six pour le GNR). L'objectif de cette dernière partie est de montrer que l'on peut fidèlement reconstituer l'interface des *bulk heterojunctions* des cellules solaires organiques en solution à l'aide d'interactions supramoléculaires. Finalement, seront comparés les propriétés photophysiques des assemblages supramoléculaires aux propriétés photophysiques rapportés expérimentalement dans des dispositifs solaires organiques fonctionnels afin de valider l'approche « bottom-up » de l'interface.

# Chapitre 1: Introduction à la photophysique

## 1.1 Introduction à la photophysique

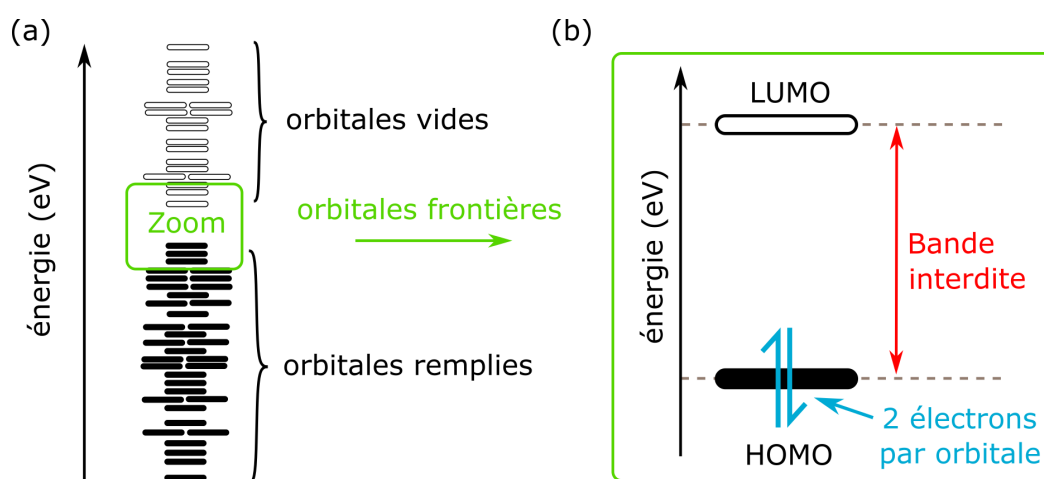
La photophysique se définit comme la science focussant sur l'interaction entre la lumière et la matière, excluant les processus liés à la photochimie. La photochimie étant elle le domaine qui décrit les interactions lumière-matière, mais qui implique nécessairement la formation ou bris d'un lien chimique. À l'opposée, la photophysique sous-entend un retour à la structure originelle après excitation. La notion même de photophysique implique une forme de résilience des molécules face à la lumière et se projette particulièrement bien à l'étude des dispositifs solaires dans lesquels se « répètent » inlassablement des millions de fois des processus photophysiques pour générer des charges positives (trous) et négatives (électrons) soit un courant électrique et ce sans subir de réactions photochimiques irréversibles. Cette section décrit les concepts fondamentaux de la photophysique nécessaires à l'appréciation des travaux présentés dans cette thèse.

### 1.1.1 La bande interdite

Les matériaux organiques colorés sont appelés des teintures, des colorants ou des pigments. Ces matériaux absorbent une partie du spectre visible et ce qui est réfléchi est interprété par le cerveau comme étant une couleur. Si ces matériaux absorbent la lumière, c'est qu'ils possèdent des niveaux électroniques bien définis et un écart énergétique similaire à celui de la radiation. Cet écart s'appelle *la bande interdite* (*i.e.* band gap en anglais).

La photophysique est donc naturellement centrée autour de la bande interdite. Chaque molécule possède un certain nombre d'électrons qui sont distribués deux à deux dans des orbitales moléculaires. Ces orbitales peuvent être considérées comme des cases permettant de stocker des

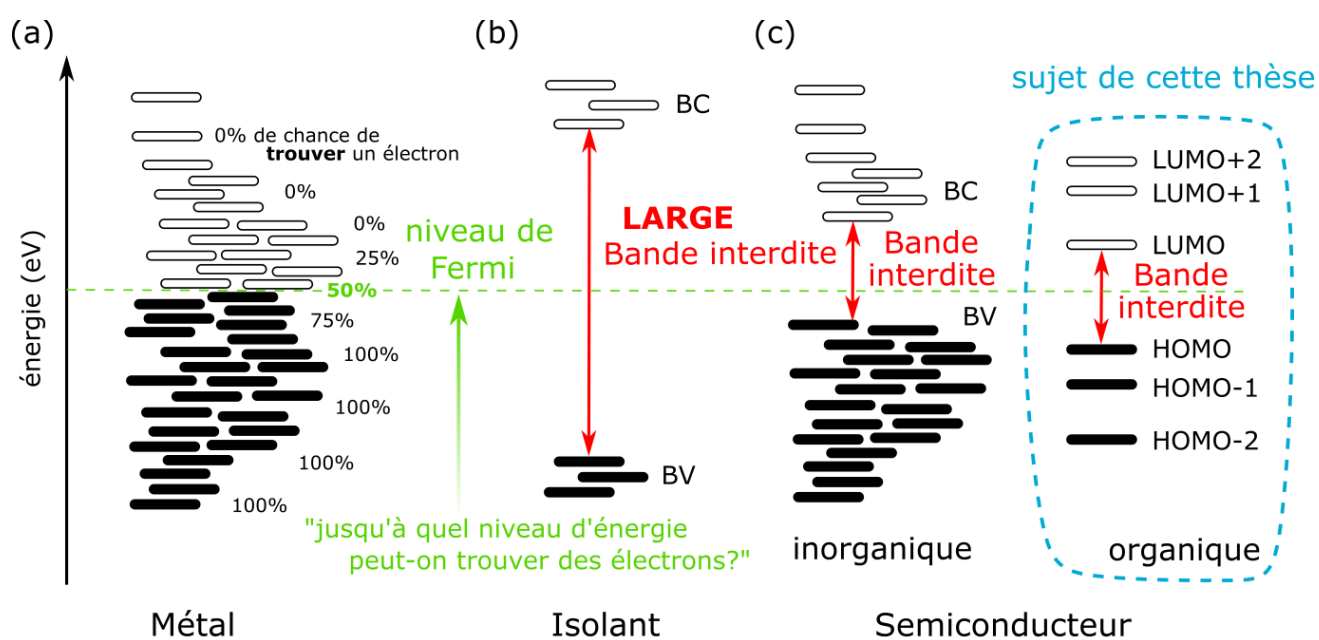
électrons. Plus elles sont de basse énergie, plus elles sont dites stables et plus elles sont de haute énergie, plus elles sont dites instables. Les électrons remplissent les orbitales en ordre croissant d'énergie (cases pleines, Figure 29a) jusqu'à épuisement de tous les électrons laissant les orbitales de plus hautes énergies vides (cases vides, Figure 29a). À la démarcation entre les orbitales vides et remplies se trouve les orbitales frontières qui sont le cœur battant de la photophysique. La dernière orbitale remplie étant appelée la HOMO (acronyme anglais signifiant **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) tandis que la première orbitale vide est appelée LUMO (acronyme anglais signifiant **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) (Figure 29b). La bande interdite est la différence d'énergie entre la HOMO, remplie de deux électrons, et la LUMO, vide et qui a le potentiel d'accueillir des électrons.



**Figure 29.** (a) Remplissage des orbitales moléculaires d'une molécule par des électrons. (b) La HOMO et la LUMO, les deux orbitales frontières à l'origine de la bande interdite.

Pour bien appréhender la notion de bande interdite, il faut prendre un peu de recul. À peu près tous les matériaux peuvent être catégorisés en trois types : les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. La différence entre ces trois catégories émerge directement de leurs bandes interdites respectives. Un métal n'a pas de bande interdite, il a une « infinité » de niveaux orbitaux disponibles remplis avec des électrons (Figure 30a). Sa frontière entre les états remplis est plutôt floue et définit par le *niveau de Fermi* qui correspond au niveau d'énergie où l'on aurait une chance sur deux de trouver un électron. Pour un isolant c'est le cas opposé (Figure 30b). Il a des orbitales remplies très basse en énergie et des orbitales vides très hautes en énergie. Il a donc une large bande interdite qui rend difficile la promotion d'un électron dans sa bande de conduction (ex : la bande interdite du diamant  $\sim 5,5$  eV). Il conduira très difficilement l'électri-

cité, d'où l'appellation d'isolant. Les semi-conducteurs (ex : bande interdite  $\sim 1\text{-}1.5\text{ eV}$ ) sont eux une espèce intermédiaire avec une bande interdite suffisamment grande pour être bien définie et suffisamment petite permettre la promotion des électrons, de la bande de valence à la bande de conduction, par absorption de lumière (Figure 30c). Deux types de semi-conducteurs coexistent : les semi-conducteurs inorganiques (silicium, gallium) et les semi-conducteurs organiques (colorants, polymères semi-conducteurs). Le premier état est assimilé aux métaux, hautement cristallins, avec une continuité d' tats dans ses bandes de conduction et de valence.   l'opposé, les semi-conducteurs organiques ont une plus petite densité d' tats (appelées orbitales pour les molécules organiques) qui sont bien séparés et qui restent localisés sur des molécules distinctes.



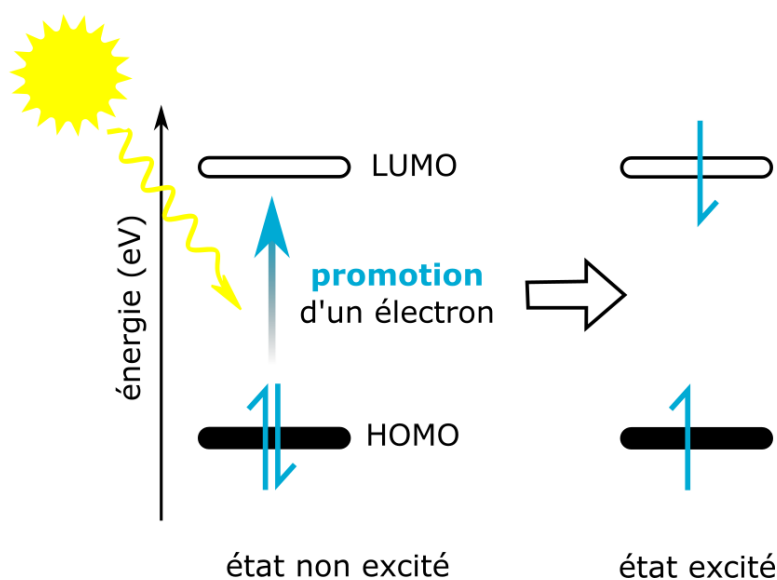
**Figure 30.** Représentations des niveaux d'énergie : (a) d'un métal (b) d'un isolant et (c) des semi-conducteurs organiques et inorganiques. En vert, le niveau de Fermi, en pointillés bleus la catégorie matériaux développés dans ces travaux. BC : Bande de conduction ; BV : bande de valence.

### 1.1.2 Interaction lumière matière

Pour qu'un photon soit absorbé par un matériau organique et que son énergie soit utilisable dans un dispositif photovoltaïque organique, deux conditions doivent être réunies. Une condition énergétique et une condition d'alignement dans l'espace.



**La condition énergétique.** Les règles de base de l'interaction entre la lumière et n'importe quel type de matériaux sont simples. Un photon, l'entité élémentaire de la lumière, a une énergie  $E = \frac{hc}{\lambda}$ . Une bande interdite a une énergie  $E_g$ . Si l'énergie du photon est égale à l'énergie de la bande interdite, le photon peut être absorbé, son énergie est donnée à un électron qui est promu de la HOMO vers la LUMO du colorant (Figure 31). L'énergie est conservée, mais convertie en énergie cinétique électronique. Ce processus photophysique est la base de l'effet photoélectrique et c'est de là qu'émerge la technologie des systèmes photovoltaïques. L'interaction entre la lumière et la matière se résume à la promotion d'électrons si  $h\nu \geq E_g$ . Si un électron dans une orbitale pleine peut être promu dans une orbitales vides, il pourrait y avoir absorption des photons ayant l'énergie nécessaire pour cette promotion.

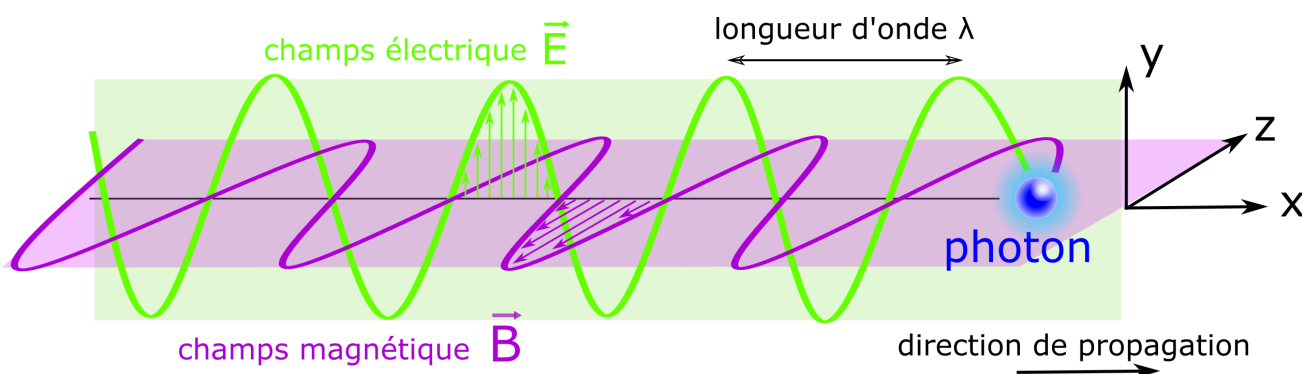


**Figure 31.** Représentation du processus d'absorption d'un photon par un colorant de bande interdite  $E_g$  qui a pour résultat la promotion d'un électron de la HOMO vers la LUMO.

L'énergie d'un photon est au cœur des discussions en photophysique. Elle est décrite dans la littérature selon trois paramètres et unités d'énergie différentes :

- **La longueur d'onde du photon  $\lambda$  (nm).** C'est la notation « photophysique » qui sera utilisée tout au long de ces travaux. Elle représente la longueur, généralement en nanomètre (nm) parcouru par un photon entre deux oscillations de son champ électrique et magnétique (Figure 32). Du bleu au rouge, les photons de la lumière visible ont des longueurs d'onde de  $\sim 400\text{-}750$  nm.

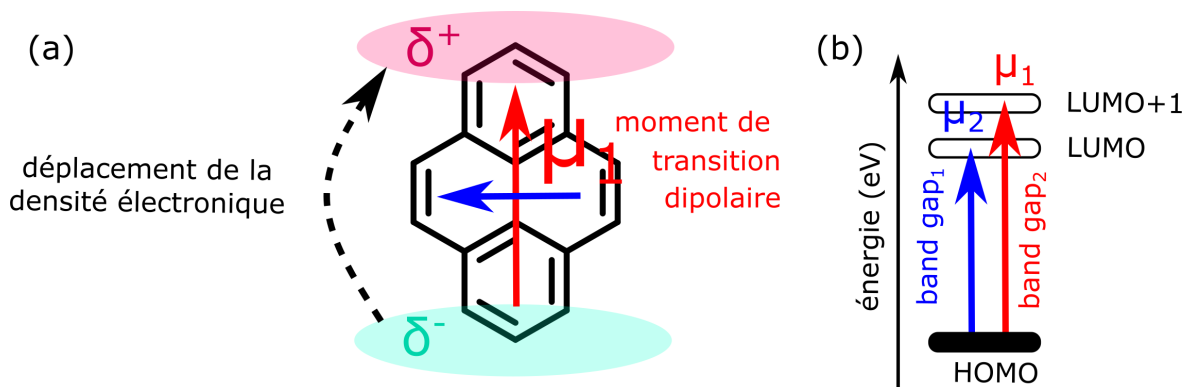
- **Son nombre d'onde**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Cette notation était utilisée couramment dans la littérature scientifique du 20<sup>ème</sup> siècle, elle l'est encore dans le domaine de la physique ou pour les spectres infrarouges.  $\lambda(\text{nm}) = \frac{1}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})} \times \frac{10^{-9}}{10^2}$ . L'avantage de cette notation est qu'une échelle en nombre d'onde est linéaire en énergie (E) contrairement à une échelle en longueur d'onde  $\lambda \sim \frac{1}{E}$ .
- **L'énergie du photon**  $E = h\nu$  (eV). L'énergie d'un unique photon est très faible comparée aux unités qu'on utilise habituellement comme le Joule ou les kilocalories. L'électron-volt est la quantité d'énergie que donne un électron dans un circuit électrique qui a un potentiel électrique de 1V.  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-16}$  Joules. Les photons de la lumière visibles ont des énergies de 1.5 - 4 eV. Cette unité sera systématiquement utilisée dans l'interprétation « photovoltaïque » des matériaux développés dans cette thèse.



**Figure 32.** Représentation des oscillations du champ électrique et magnétique d'un photon selon un plan de polarisation se propageant dans un milieu.

**La condition spatiale.** Un photon est un corpuscule, mais aussi une onde possédant un champ électrique  $\vec{E}$  (plan xy, Figure 32) et un champ magnétique  $\vec{B}$  (plan xz, Figure 32) qui oscillent en synchronisation dans deux plans orthogonaux l'un à l'autre. Le champ électrique  $\vec{E}$  est le champ qui interagit avec les électrons des molécules.

La promotion d'un électron de la HOMO à la LUMO produit des variations locales de la densité électronique totale de la molécule. On s'intéresse maintenant à cette variation de densité dans l'espace au sein de la molécule (pyrène pris en exemple, Figure 33). Lors de la promotion d'un électron de la HOMO  $\rightarrow$  LUMO se crée un dipôle. Au point de départ de l'électron se trouve une zone avec un peu plus d'électrons ( $\delta^-$ ) et au point d'arrivée une zone avec un peu moins

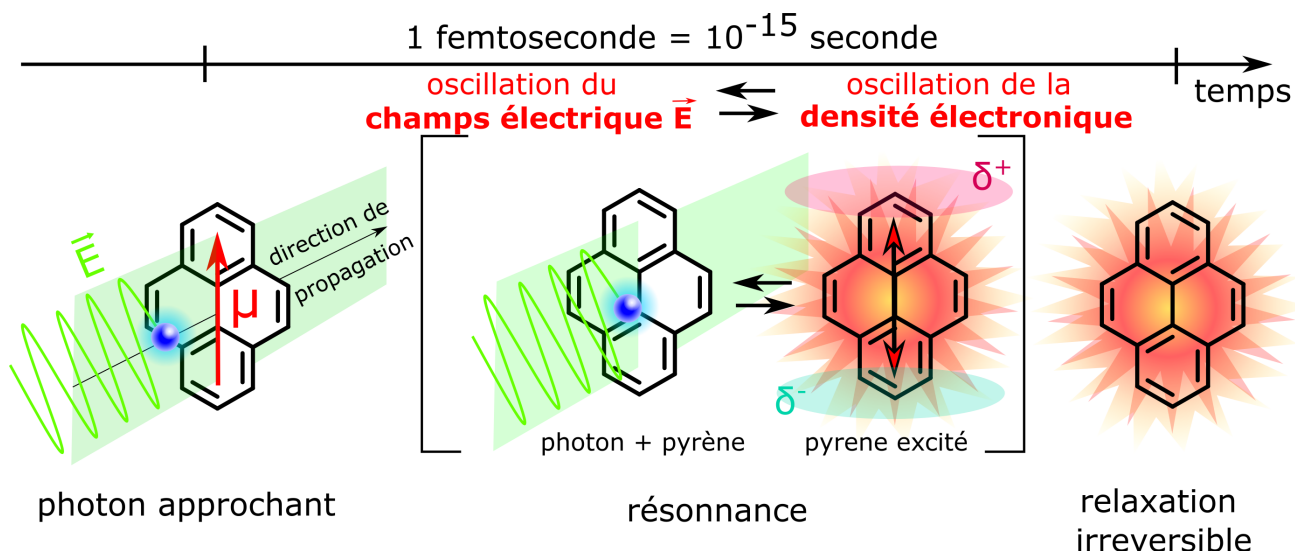


**Figure 33.** (a) Représentation des moments de transition dipolaire  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  du pyrène et (b) niveaux d'énergies associés à ces deux moments de transitions dipolaires. *Note : les moments dipolaires du pyrène représentés ici sont hypothétiques, ne représentent pas la réalité, et sont seulement utilisés à des fins pédagogiques.*

d'électrons ( $\delta^+$ ). Cette transition électronique diminue la densité au point de départ, augmente celle au point d'arrivée et produit un moment de transition dipolaire  $\vec{\mu}$  (vecteurs rouge et bleu, Figure 33a). Chaque molécule peut avoir plusieurs orbitales vides disponibles, donc le matériau peut posséder plusieurs états disponibles (bandes interdites 1 et 2, Figure 33b) et donc plusieurs transitions électroniques. Ceci peut produire plusieurs moments de transition dipolaire dans une même molécule (en exemple,  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$ ).

**L'absorption.** Pour qu'il y ait absorption, il faut qu'un photon interagisse avec un colorant. Les conditions spatiales dictent que le produit scalaire du champ électrique  $\vec{E}$  du photon avec celui du moment de transition dipolaire électrique  $\vec{\mu}$  du colorant ne doit pas être nul. Résumé rapidement, la probabilité d'absorption est maximum lorsque les deux vecteurs sont colinéaires mais nulle lorsqu'ils sont orthogonaux. Si les conditions énergétiques sont validées et que l'énergie du photon égale le gap énergétique entre la HOMO et la LUMO, l'absorption de la lumière peut se produire. L'oscillation du champ électrique de la lumière entre alors en résonance avec l'oscillation de la densité électronique du colorant (Figure 34). Pendant un court moment, les deux états coexistent simultanément (champs électrique du photon oscillant ET densité électronique du colorant oscillante) puis ils relaxent de manière irréversible sous la forme du colorant excité. Le temps nécessaire à l'absorption d'un photon se fait à l'échelle de temps de l'oscillation du champ électrique d'un photon. En prenant l'exemple d'un photon « violet » de longueur d'onde  $\lambda \sim 400$  nm, la fréquence d'oscillation du champ électrique est de  $7.25 \times 10^{14}$  Hz. Sachant que

l'absorption est quasi-instantanée, ce processus induit une excitation électronique finie sur une échelle de temps de l'ordre de  $\frac{1}{7.25 \times 10^{14}}$  seconde soit  $\sim 1$  fs ( $10^{-15}$  secondes) !

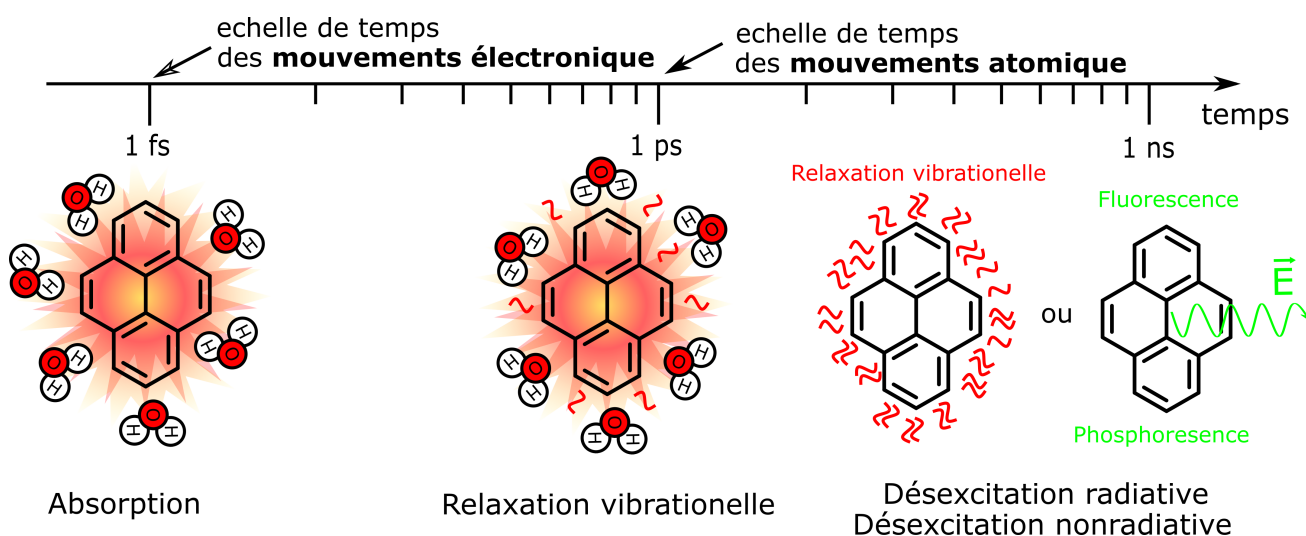


**Figure 34.** Représentation du phénomène d'absorption de la lumière par la résonance entre deux dipôles oscillants : le champs électrique de la lumière et la densité électronique de la molécule de pyrène impliquée dans la transition associée au moment de transition dipolaire  $\vec{\mu}$ .

Lorsque la molécule vient d'absorber un photon, elle se trouve dans son état excité. Sa structure électronique interne a légèrement changé et elle n'est plus à proprement parler la même molécule. Une grande quantité de petits réarrangements se font. Les atomes constituant la molécule se réarrangent, car les électrons qui constituaient la force de leurs liaisons changent leurs répartitions entre les orbitales liantes et antiliantes. Les fréquences vibrationnelles de la molécule se réajustent, de même que l'organisation des molécules de solvant autour du colorant et des champs électriques locaux. Ces événements sont « lents » comparés à l'absorption et sont dictés cette fois-ci par les dynamiques de mouvement des atomes de l'ordre de la picoseconde-nanoseconde ( $10^{-12}$ - $10^{-9}$  secondes) (Figure 35).

**La relaxation.** Une molécule organique excitée relaxe généralement pendant quelques nanosecondes ( $10^{-9}$  secondes, ns) par des processus radiatifs et non-radiatifs. Par ces processus, l'électron dans un niveau supérieur, tel la LUMO par exemple, va pouvoir redescendre dans son orbitale de départ (*i.e.* HOMO). La relaxation radiative est tout simplement le chemin inverse pris par l'absorption conduisant ainsi à l'émission d'un photon (Figure 35). En effet, le colorant va libérer dans le milieu un photon d'énergie égale à celle de sa bande interdite et se retrouver à

l'état fondamental. La relaxation vibrationnelle est une relaxation non-radiative où le colorant va convertir l'énergie cinétique de son électron à l'état électroniquement excité en vibrations intramoléculaires. Cette énergie vibrationnelle va ensuite être dissipée dans son environnement proche sous forme de chaleur, donc par contact avec les molécules de solvant si le chromophore est en solution ou avec les molécules voisines si le chromophore est à l'état solide. Cette forme de perte d'énergie (i.e. relaxation vibrationnelle) représente une des premières sources de pertes d'énergie des cellules solaires organiques.



**Figure 35.** Représentation des processus d'absorption, de relaxation environnementale et de désactivation radiative ou non-radiative d'une molécule.

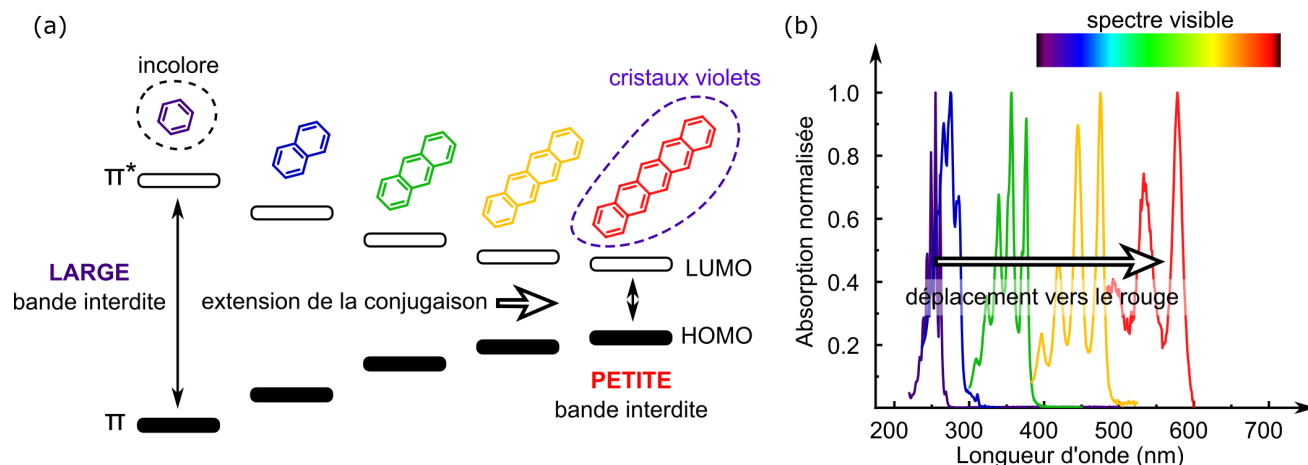
**La force de l'interaction lumière-matière.** L'amplitude du couplage entre le moment dipolaire électrique et le champ électrique de la lumière va définir la facilité avec laquelle un colorant va absorber des photons. Cette capacité est régie par des règles de sélection basées sur la symétrie des orbitales moléculaires, entre autres, et est déterminée expérimentalement par le paramètre  $\epsilon$  ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Ce paramètre correspond à l'absorption de lumière par un colorant dans une solution de concentration connue à travers une cellule de parcours optique, généralement de 1 cm. Cette quantité est liée à la force d'oscillateur,  $f$  par l'équation  $f = 4.3 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu$ . La force d'oscillateur correspondant à l'intégrale de l'absorption d'un graphique rapportant les valeurs d'épsilon fonction du nombre d'onde. La valeur de  $f$  allant généralement de  $f = 1$  ( $\epsilon \sim 300\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) pour une oscillation forte donnant une transition totalement permise, équivalente à une probabilité d'absorption maximale, à  $f = 10^{-6}$  ( $\epsilon \sim 0,1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), pour des transitions

interdites donnant des absorptivités quasi-nulles. D'un point de vue dipolaire, la force de d'oscillateur  $f$  correspond à la capacité de l'électron impliqué dans la transition à se coupler avec le champ électrique  $\vec{E}$  et à « suivre » son oscillation. Concrètement l'absorption de la lumière peut se voir comme l'échange d'énergie d'un dipôle oscillant (« la lumière ») à un autre (« électron oscillant à travers le squelette nucléaire de son orbitale ») le tout avec une facilité qui est quantifiée par la force d'oscillateur  $f$  et/ou l'absorptivité molaire  $\epsilon$ .

### 1.1.3 Origine structurelle du moment de transition dipolaire

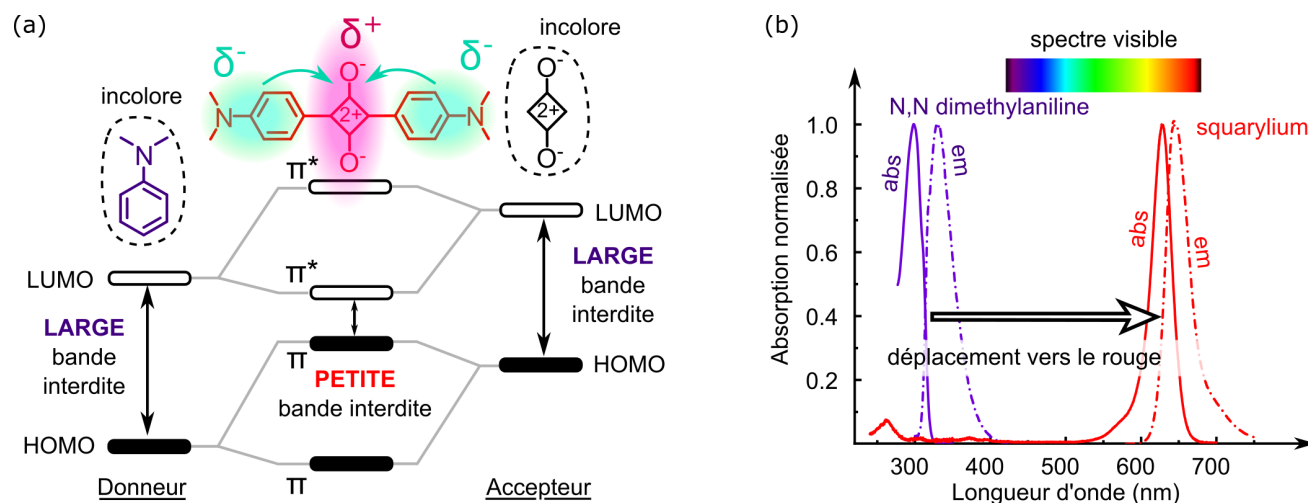
La majorité des molécules n'absorbent pas la lumière visible. Les colorants/pigments font partie de la petite catégorie de molécules qui ont une bande interdite suffisamment étroite qui leur permet d'interagir avec la lumière visible. Deux types de mécanismes permettent d'abaisser une bande interdite au point de « transformer une molécule en colorant » : par extension d'un système conjugué ou par émergence d'un état de basse énergie provenant d'une interaction intramoléculaire dite *de transfert de charge*. Le système conjugué est l'ensemble de toutes les doubles et triples liaisons (liaisons  $\pi$ ) qui mises côte à côte forment les liaisons qui possèdent des électrons délocalisés. En prenant l'exemple de la série du benzène au pentacène, on peut voir que l'extension de la conjugaison amène progressivement à la diminution de la largeur de la bande interdite (Figure 36a) et le déplacement vers le rouge du spectre d'absorption (Figure 36b). Plus l'étendu de la conjugaison sera grande, plus la HOMO montera et la LUMO descendra en énergie et donc plus la bande interdite sera étroite. Les transitions électroniques se font généralement des électrons conjugués d'orbitales liantes  $\pi$  vers les liaisons conjuguées antiliantes  $\pi^*$  et seront appelées au cours de cette thèse transitions  $\pi - \pi^*$ .

Le second moyen de produire un moment de transition dipolaire efficace pour absorber la lumière visible sans passer par une extension de conjugaison « démesurée » est par la formation d'une transition intramoléculaire de transfert de charge. Cette transition se fait par le couplage de deux motifs. Un riche en électron et l'autre électro-attracteur. Ce couplage forme une nouvelle molécule avec une absorption fortement déplacée vers le rouge. Figure 37 montre l'absorption du colorant squarylium. Il est formé d'une part de deux motifs N,N diméthylaniline qui sont riche en électrons et possèdent des HOMO et LUMO basses en énergie, et d'autre part d'un dérivé de l'acide squarique qui est lui déficient électroniquement et possède donc des HOMO et



**Figure 36.** (a) Représentation d'une manière possible pour diminuer l'écart énergétique de la bande interdite d'hydrocarbures polycycliques aromatiques ( $n = 1 \rightarrow n = 5$ ) avec l'augmentation de la taille du système conjugué. (b) Spectres d'absorption montrant le déplacement vers le rouge de l'absorption lors de l'extension d'un système conjugué. Spectres obtenus de la base de données Photochemcad.

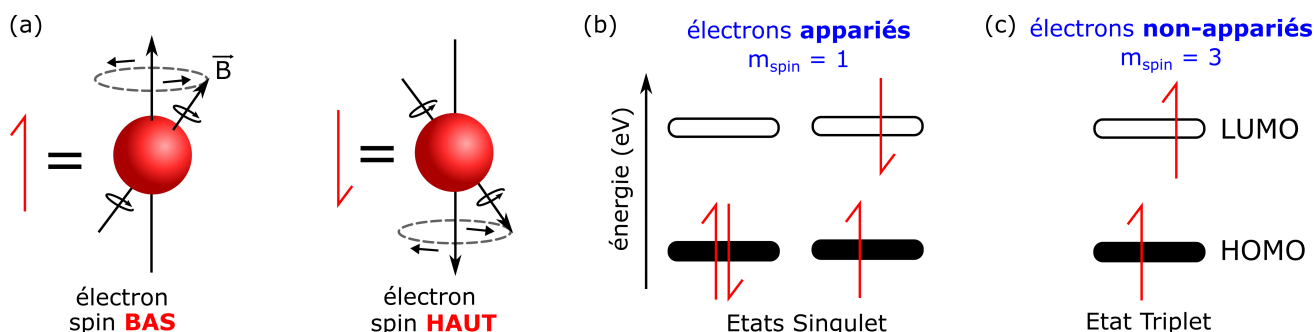
LUMO hautes en énergie (Figure 37a). Isolés, ces deux motifs n'absorbent pas dans le visible. Mais couplés ensemble, ils forment le colorant squarylium qui a une intense absorption vers le rouge (Figure 37b). Cette stratégie synthétique est « atomiquement économique » : là où le tétracène, avec 18 carbones conjugués, produit une bande interdite de  $\sim 500$  nm, le squarylium, avec seulement 16 carbones conjugués, produit une bande interdite de  $\sim 650$  nm.



**Figure 37.** (a) Représentation d'une autre manière possible pour diminuer l'écart de la bande interdite par interaction de transfert de charge intramoléculaire (ex : le colorant squarylium). (b) Spectres d'absorption et d'émission montrant le déplacement vers le rouge de l'absorption. Spectres obtenus de la base de données Photochemcad.

### 1.1.4 États singulet ou états triplet ?

Les orbitales les plus importantes pour un colorant sont les orbitales frontières : la HOMO et la LUMO. Celles-ci peuvent contenir jusqu'à deux électrons. Chaque électron est en rotation autour de deux axes dans un mouvement de précession. Un premier axe de rotation centré sur l'électron, et le second autour d'un axe secondaire dépendant des champs magnétiques locaux. Cette rotation, *le spin* de l'électron, peut se faire selon deux directions, arbitrairement nommées haut et bas (Figure 38a). Sur un colorant au repos les deux électrons dans la HOMO sont appariés ensemble : un spin haut et un spin bas ( $\downarrow \uparrow$ ). Ils ont une multiplicité de spin de  $m_s = 2 \times |+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| + 1 = 1$  (Figure 38b) et sont dans un état dit *état singulet*. La notion d'état triplet sous-entend que seul un état de spin est disponible. À l'état excité, ils sont encore couplés l'un avec l'autre, ont une multiplicité de spin  $m_s = 1$  et sont encore à l'état singulet. Il est possible d'avoir deux électrons de spin identiques ( $\uparrow \uparrow$  ou  $\downarrow \downarrow$ ). À ce moment, ils ont une multiplicité de spin de  $m_s = 2 \times |+\frac{1}{2} + \frac{1}{2}| + 1 = 3$  (Figure 38c) et sont donc dans un état dit *état triplet*. La notion de triplet sous-entend que trois états de spins différents sont disponibles (*i.e.* -1, 0, +1).

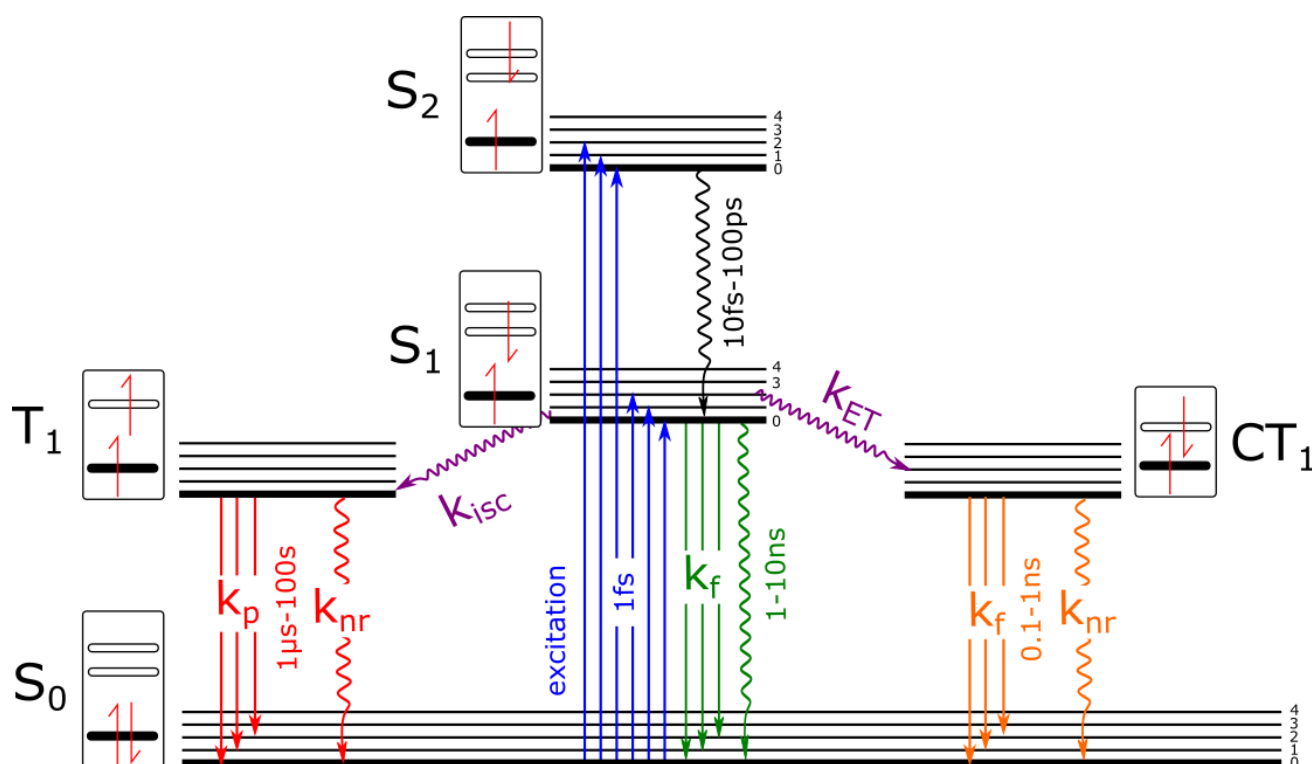


**Figure 38.** (a) Électron ayant un spin haut ou un spin bas. (b) L'état singulet correspond à deux électrons appariés et l'état triplet correspondant à deux électrons non appariés.

Les transitions électroniques avec changement de multiplicité d'état sont interdites (*i.e.* singulet  $\leftrightarrow$  triplet). C'est pourquoi la plupart des colorants organiques excités se trouvent surtout à leur état singulet (*i.e.* les états triplets ne sont pas ou très peu peuplés). La relaxation radiative du premier état excité singulet  $S_1$  ( $S_1 \rightarrow S_0$ ;  $S_0$  est l'état fondamental) donne lieu à de la fluorescence, donc sans changement de multiplicité. Tandis que la désactivation radiative du premier état excité triplet  $T_1$  ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) donne lieu à de la phosphorescence. La majeure différence entre les deux processus est qu'une transition avec changement de multiplicité d'état est interdite.



L'inversion de spin d'un électron peut néanmoins survenir grâce à des couplages dits spin-orbite. Il peut arriver que la présence de certains atomes lourds (Br, I) mélangent les fonctions d'ondes électroniques et de spin rendant les états singulet et triplet moins « purs », et donc assouplissant les règles de sélection des transitions radiatives et non-radiatives  $S_1 \rightarrow T_1$ . Intrinsèquement, le fort caractère interdit des transitions singulet  $\leftrightarrow$  triplet fait en sorte que ce processus est lent. Généralement, la durée de vie d'un état  $T_1$  d'une molécule organique sans atomes lourds est de l'ordre de la milliseconde à la seconde.



**Figure 39.** Diagramme de Jablonski. Les états  $S_1$  et  $S_2$  correspondent aux premiers états excités de spin singulet,  $T_1$  au premier état de spin triplet, et  $CT_1$  au premier état de type transfert de charge. Les flèches droites correspondent aux désexcitations par émission de photons et les flèches ondulées correspondent aux désexcitations non-radiatives par thermalisation de l'énergie dans l'environnement. Les lignes noires 0, 1, 2, 3 et 4 correspondent aux premiers niveaux vibrationnelles associés à chaque état électronique. En encadré sont représentés les populations électroniques des orbitales frontières (en noir HOMO ; en blanc LUMO et LUMO+1).  $k_{isc}$ , le taux de transfert intersystème ;  $k_{ET}$ , le taux de transfert d'énergie ;  $k_{f/p}$ , les taux respectifs d'émission par fluorescence et phosphorescence ;  $k_{NR}$ , les taux de désexcitation non-radiative.

Le *diagramme de Jablonski* (ou diagramme d'états) Figure 39 présente un diagramme d'états où l'ordonnée représente l'énergie des états et/ou l'abscisse n'a pas de représentation physique réelle et n'a d'autre but que de positionner les états  $S_1$ ,  $T_1$ , ... etc. de la manière la plus claire. Tous

les états présentés dans un tableau sont des états électroniques correspondant à la configuration électronique illustrée en encart ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$ ... etc). Les états électroniques sont généralement classés par multiplicité de spins horizontalement ( $S_1$ ,  $T_1$ ) et par niveau d'excitation électronique verticalement ( $S_1$ ... $S_n$ ). Par exemple, les états  $S_1$  et  $S_2$  sont respectivement peuplés par les transitions  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  et  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$ . L'état  $S_1$  est généralement plus pertinent, car les transitions non-radiatives  $S_n \rightarrow S_1$  (via de l'ordre de la picoseconde à travers les états vibrationnels) sont plus rapides que n'importe quel autre processus compétitif (règle de Kasha). Tous les processus photophysiques qui interconnectent ces états sont dessinés. Ces connexions sont des flèches droites et ondulées qui représentent respectivement les transitions radiatives et non-radiatives. Ce type de diagramme est utilisé de manière extensive dans la littérature et dans le Chapitre 5 de cette thèse pour faciliter l'interprétation des phénomènes photophysiques. Les différents états qu'on retrouve dans un diagramme sont :

- $S_0$ , ...,  $S_n$  ( $n = 1,2,3,\dots$ ) sont des configurations électroniques possédant un spin singulet ( $\text{HOMO} : \uparrow \text{LUMO} : \downarrow$  ou ( $\text{HOMO} : \downarrow \text{LUMO} : \uparrow$ ). Les transitions  $S_1 \rightarrow S_0$  sont habituellement permises et donnent lieu à de la fluorescence ( $\tau \sim 1\text{-}10 \text{ ns}$ .<sup>111</sup>)
- $T_1$ , ...,  $T_n$  ( $n = 2,3,\dots$ ) sont des états électroniques possédant une multiplicité de spin triplet ( $\text{HOMO} : \downarrow \text{LUMO} : \downarrow$ , ou  $\text{HOMO} : \uparrow \text{LUMO} : \uparrow$ ). Les transitions  $T_1 \rightarrow T_0$  sont interdites et donnent lieu à de la phosphorescence ( $\tau \sim 1 \text{ ms} - 100 \text{ s}$ .<sup>111</sup>)
- $\text{CT}_1$ , ...,  $\text{CT}_n$  ( $n = 2,3,\dots$ ) sont des états de transfert de charge. Ils peuvent être soit de configuration de spin singulet ou triplet. Ce sont des transitions où il y a une forte variation de la densité électronique entre l'état non excité et l'état excité. Le transfert de charge qui caractérise ces états peut aussi bien être intramoléculaire (colorants avec une forte absorption vers le rouge) que intermoléculaire (comme le type d'interaction retrouvée aux interfaces donneuses acceptrices des cellules solaires). Son temps de vie est typiquement 0.1-1 ns, soit plus court que les colorants libres en solution ou à l'état solide dû à la diminution de la largeur de sa bande interdite qui favorise les désactivations non-radiatives.

## 1.2 Photophysique expérimentale

### 1.2.1 L'absorption

Les mesures d'absorption permettent d'évaluer l'efficacité avec laquelle une molécule va interagir avec la lumière et être capable de l'absorber. Cette analyse est peut-être la plus basique des analyses photophysiques, mais c'est elle qui va servir de carte d'identité photophysique à un colorant. Entre autres, elle permet de prédire avec quelle efficacité un colorant sera capable d'absorber de la lumière et donc, de générer des excitons dans la couche active de la cellule solaire par exemple, ce qui est une des premières propriétés exigées d'une molécule pour son application dans un dispositif solaire. La mesure d'absorption évalue avec quelle intensité une molécule absorbe la lumière sur un trajet optique de 1 cm suivant la loi de Beer-Lambert.

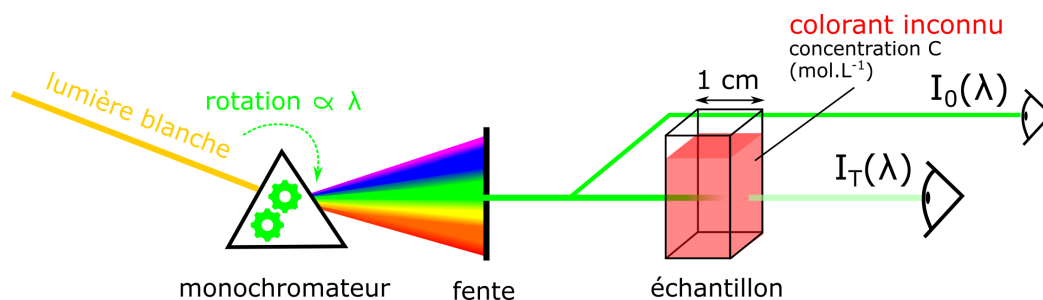
$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)lC \quad (6)$$

Où l'absorbance de l'échantillon  $A(\lambda)$  (sans unité) est spécifique à chaque longueur d'onde et dépendante du trajet parcouru par la lumière dans une cuvette de longueur  $l$  (cm), remplie d'une solution contenant un colorant de concentration connue  $C$  (mol.L<sup>-1</sup>). L'absorptivité  $\epsilon(\lambda)$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) est le coefficient d'extinction molaire qui est une grandeur caractéristique de la capacité d'absorption du colorant à absorber la lumière à une longueur d'onde  $\lambda$ . Lors d'une analyse d'absorption, c'est en réalité le % de lumière transmise qui est généralement mesurée avec une transmission définie selon l'équation 7.

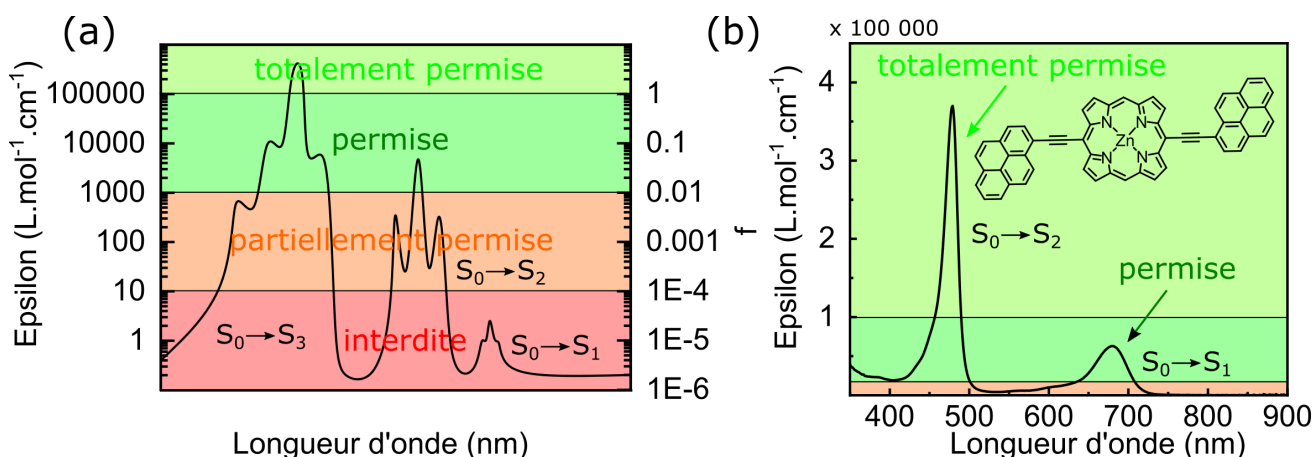
$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda)) = \log \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (7)$$

Où  $I_T(\lambda)$  est l'intensité transmise à travers l'échantillon et  $I_0(\lambda)$  l'intensité incidente (Figure 40). Des gammes d'absorbance entre 0 (100% des photons sont transmis) et 1 (~3% des photons sont transmis) sont généralement recommandées pour s'assurer de rester dans la zone de linéarité de la loi de Beer-Lambert qui garantit la relation linéaire entre l'absorbance  $A$  et la concentration  $C$ .

D'après la loi de Beer-Lambert (équation 6), connaissant l'absorbance et la concentration d'un échantillon, il est possible d'obtenir le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ . Sa valeur varie entre 0, là



**Figure 40.** Représentation schématique d'un spectromètre UV-visible faisant l'acquisition du spectre d'absorption d'un échantillon de concentration  $C$  à la longueur d'onde  $\lambda$ .

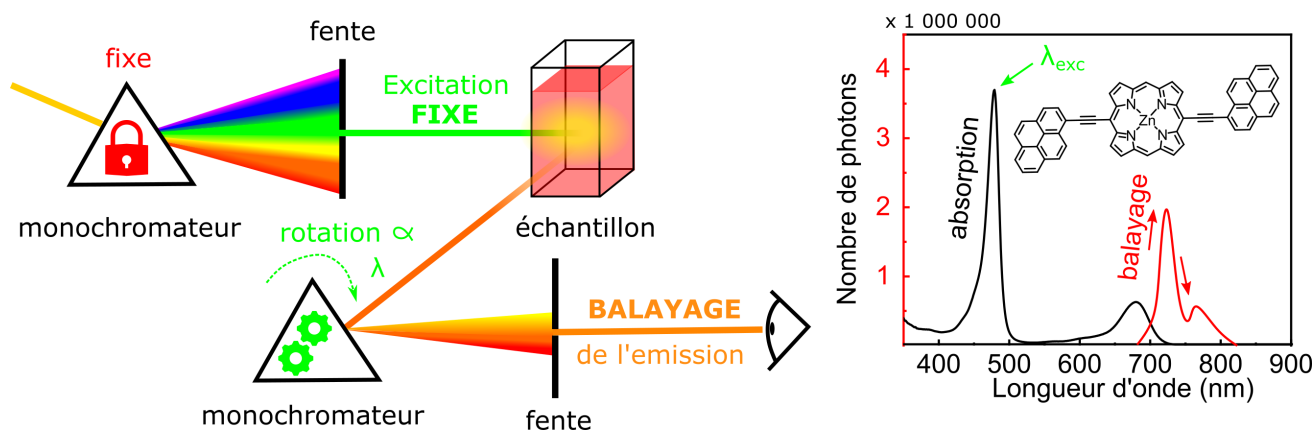


**Figure 41.** (a) Représentation d'un spectre d'absorption d'une molécule. Dans les axes y, l'intensité de l'absorption exprimé par sa valeur d'épsilon (axe gauche) et en force oscillatoire  $f$  (axe droit). (b) Exemple d'un spectre d'extinction molaire d'une molécule à base de porphyrine montrant deux transitions électroniques, une  $S_0 \rightarrow S_1$  permise et une  $S_0 \rightarrow S_2$  totalement permise.

où une transition électronique est dite interdite, et  $500\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , où celle-ci est qualifiée de totalement permise (Figure 41a). Une même molécule peut présenter plusieurs transitions électroniques  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$ , ... etc. La valeur epsilon est aussi directement proportionnelle à la force d'oscillateur du dipôle  $f$  (relation discutée dans la section 1.1.2) de la transition électronique qui cause l'absorption du photon (axe gauche-droit, Figure 41a). Figure 41b est un exemple et montre le spectre d'extinction molaire d'un dérivé de porphyrine possédant deux transitions électroniques : une à  $\lambda \sim 680 \text{ nm}$   $S_0 \rightarrow S_1$  (appelée bande Q) permise et une à  $\lambda \sim 450 \text{ nm}$   $S_0 \rightarrow S_2$  (appelée Soret) totalement permise.

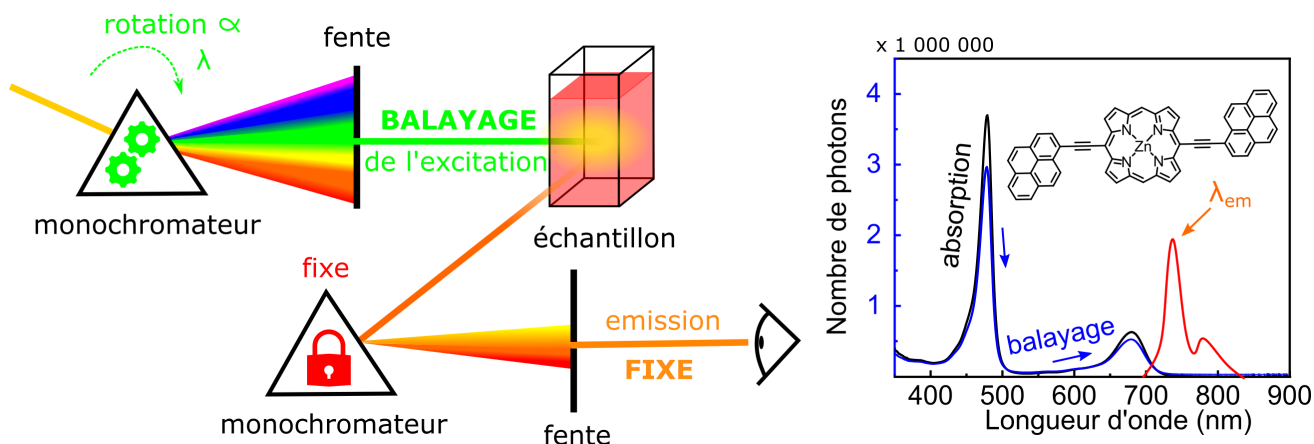
### 1.2.2 L'émission et l'excitation

La mesure des spectre d'émission d'un colorant est une des principales mesures photophysiques qui va donner accès au comportement de l'exciton du colorant. Elle est un reflet direct de l'interaction qu'a cet état excité avec son état non excité, avec son état triplet et avec son environnement. Un spectre d'émission est mesuré à l'aide d'un spectromètre de fluorescence. À la différence de la mesure d'absorption, ici, on compte les photons mais de manière quantitative à l'aide de multiplicateurs de photons. La seconde différence avec le spectromètre d'absorption est la présence de deux monochromateurs : un à l'entrée et un à la sortie. Le monochromateur d'entrée va permettre de choisir la longueur d'onde  $\lambda_{exc}$  du faisceau d'excitation. Tandis que le monochromateur de sortie va permettre de choisir la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em}$  (Figure 42). Les fentes servent à contrôler l'intensité de l'excitation et de l'émission pour ne pas saturer le détecteur.



**Figure 42.** Schéma du fonctionnement d'un spectromètre en mode mesure d'un spectre d'émission. Exemple d'un spectre de fluorescence (ligne rouge) accompagné de son spectre d'absorption (noir) d'un dérivé de porphyrine.

La mesure d'un spectre d'émission d'un colorant répond à la question : *Si j'excite ce colorant à la longueur d'onde  $\lambda_{exc}$ , quel spectre d'émission vais-je observer ?*. L'acquisition d'un spectre d'émission se fait en fixant le monochromateur d'entrée à une longueur d'onde  $\lambda_{exc}$  fixe. Puis le monochromateur de sortie va ensuite pivoter pour sonder longueur d'onde par longueur d'onde, le nombre de photons produit par l'émission (ligne rouge, Figure 42). Cette mesure donne le spectre d'émission d'un colorant.



**Figure 43.** Schéma du fonctionnement d'un spectromètre en mode mesure d'un spectre d'excitation. Exemple d'un spectre d'excitation (ligne bleue) accompagné de son spectre d'absorption (noir) et de fluorescence (rouge) d'un dérivé de porphyrine.

La mesure d'un spectre d'excitation d'un colorant répond à la question : *Si je regarde la longueur d'onde  $\lambda_{em}$  de l'émission d'un colorant, d'où provient l'absorption qui mène le plus efficacement à cette émission ?*. L'acquisition d'un spectre d'excitation se fait en fixant le monochromateur de sortie sur une longueur d'onde de son émission qui nous intéresse. Puis le monochromateur d'entrée va ensuite entrer en rotation afin de faire varier  $\lambda_{exc}$ . Le nombre de photons produit par l'émission va varier plus ou moins selon les longueurs d'onde d'excitation (ligne bleue, Figure 43) et le spectre obtenu devrait reproduire fidèlement le spectre d'absorption du colorant. L'objectif du spectre d'excitation est de mettre en lumière l'origine de l'énergie qui alimente un exciton. Son utilisation complémentaire aux autres analyses photophysiques permet de révéler les comportements des excitons. Son application sera d'ailleurs décisive dans le dernier chapitre (Cas de 2PyrPOR).

### 1.2.3 Le temps de vie de fluorescence

L'émission de l'état  $S_1$  d'un exciton est une fenêtre ouverte sur son comportement photophysique. Dans un cas idéal où un colorant organique est isolé de tout autre chromophore par un solvant, seul deux sources de désactivation s'offrent à lui. Une fois excité, ses seuls chemins de retour vers l'état fondamental peuvent se faire par une désactivation non-radiative ( $k_{nr}$ ) ou par la désactivation par émission d'un photon : la fluorescence ( $k_f$ ). La dépopulation de l'état  $S_1$ , -  $\frac{d[S_1]}{dt}$  est prédite par une équation du premier ordre :

$$\begin{aligned}
-\frac{dS_1}{dt} &= k_f[S_1] + k_{nr}[S_1] \\
\int_{[S_1]_0}^{[S_1]_t} \frac{d[S_1]}{[S_1]} &= -(k_f + k_{nr}) \int_{t=0}^t dt \\
\ln([S_1](t)) &= -(k_f + k_{nr})t + \ln([S_1](0))
\end{aligned} \tag{8}$$

La population à un instant  $t$  d'exciton est donc décrite par  $[S_1](t)$  tel que :

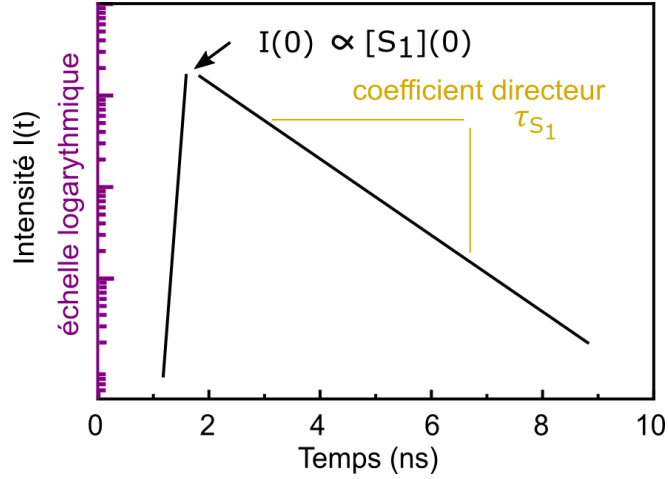
$$[S_1](t) = [S_1](0) \exp^{-(k_f + k_{nr})t} \tag{9}$$

Et sachant que la durée de vie de l'exciton est définie comme  $\tau_{S_1} = \sum_{i=1}^n k_i$ ,  $k_i$  étant un taux de désactivation pouvant être associé à une désactivation quelconque de l'état  $S_1$ . Dans notre cas, seules les désactivations radiatives ( $k_f$ ) et non-radiatives ( $k_{nr}$ ) sont considérées  $\tau_{S_1} = \frac{1}{k_f + k_{nr}}$ , et donc :

$$[S_1](t) = [S_1](0) \exp^{-\frac{t}{\tau_{S_1}}} \tag{10}$$

Et comme l'intensité de fluorescence  $I(t)$  est directement proportionnelle à la population de l'état  $S_1$ , mesurer un spectre d'émission de fluorescence résolu en temps, avec l'intensité en échelle logarithmique donne accès au temps de vie de l'exciton  $S_1$  par simple régression linéaire (Figure 44).

$\tau_{S_1}$  observé est issue d'un ensemble de processus de désactivations auquel est soumis un colorant. Lorsque solubilisé dans un solvant, les processus radiatifs et non-radiatifs unimoléculaires sont généralement les seules à être présents, en excluant les interactions spécifiques avec le solvant. La présence d'autres colorants à proximité rends possible les interactions bimoléculaires. Par exemple, lorsqu'un colorant se trouve à l'état solide et qu'il interagit avec d'autres molécules, le transfert d'énergie ( $k_{ET}$ ) est une nouvelle source de désactivation possible. Un autre exemple est lorsqu'un colorant se trouve à proximité d'un autre plus riche ou pauvre que lui en électrons, alors un transfert d'électron ( $k_{eT}$ ) est possible et peut être une nouvelle source de désactivation de son état excité (Figure 45). Typiquement, le transfert d'électrons est observé à l'interface donneur-accepteur des cellules solaires organiques et sera le sujet du dernier chapitre. Finalement, c'est



**Figure 44.** Graphique représentant l'évolution de l'intensité de l'émission en fonction du temps. Obtention du temps de vie de l'exciton  $S_1$  d'un colorant par régression linéaire de l'intensité de la fluorescence résolue en temps.

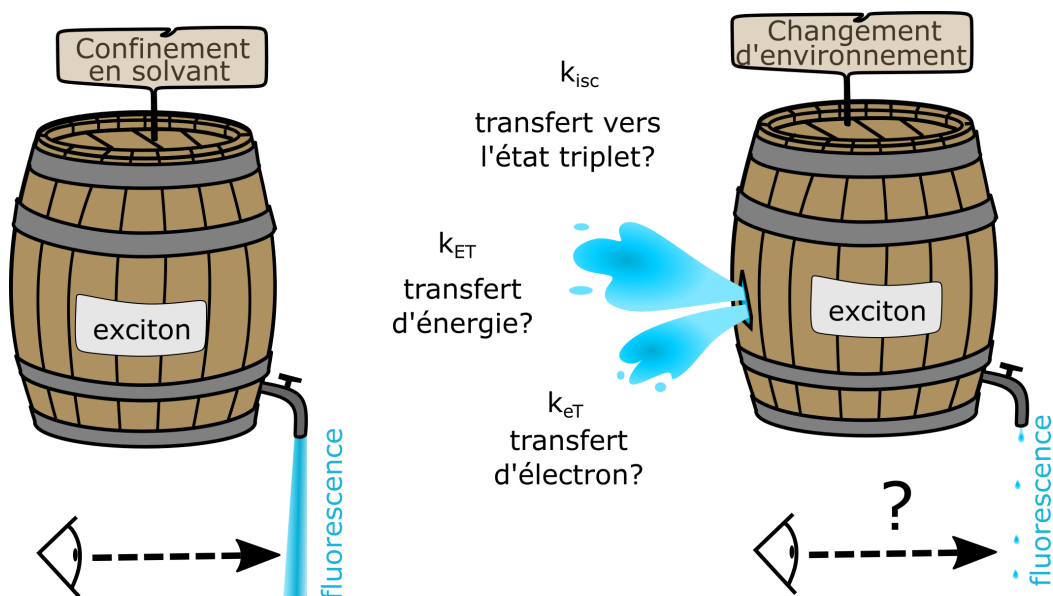
la source de désactivation la plus efficace qui va déterminer le temps de vie de l'exciton. Par exemple, un transfert d'électron très efficace peut mener à une absence complète d'émission et éclipsera entièrement tous les autres mécanismes de désactivations compétitifs.

Le taux de transfert d'électrons  $k_{eT}$  peut ainsi être obtenu à partir des durées de vie de colorant libre (D) et de ce même colorant, mais en présence d'un accepteur (D+A) qui engendre un transfert d'électrons :

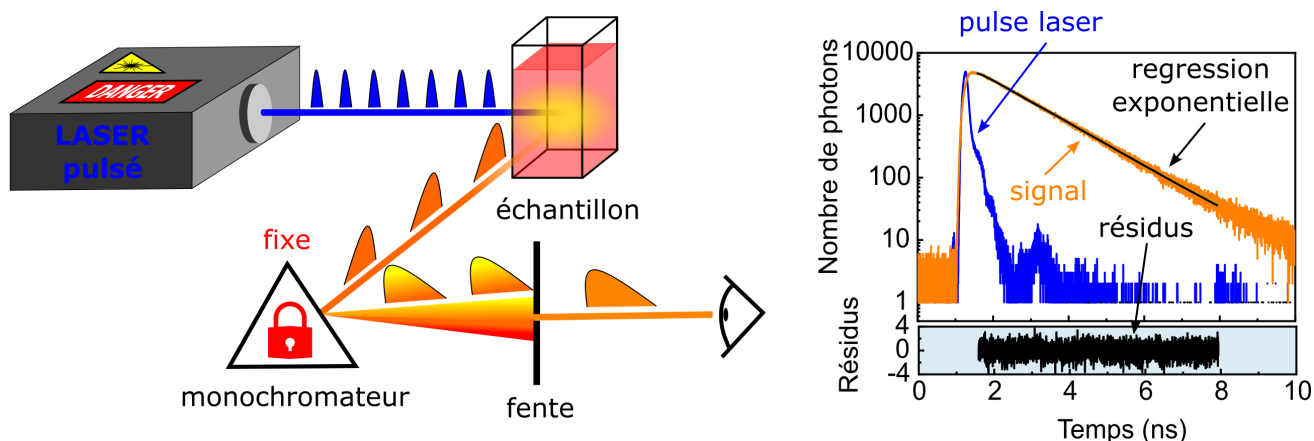
$$\frac{1}{\tau_f(D+A)} - \frac{1}{\tau_f(D)} = (k_f + k_{nr} + k_{eT}) - (k_f + k_{nr}) = k_{eT} \quad (11)$$

En pratique, l'émission résolue en temps d'un colorant est obtenue par une technique désignée par l'acronyme TCSCP (Time Correlated Single Photon Counting). Un laser excite l'échantillon de manière pulsée. Il génère un pulse (bleu, Figure 46) à une longueur d'excitation  $\lambda_{exc}$  précise et à une fréquence typiquement comprise entre 100 kHz et 80 MHz. L'échantillon émet avec un temps de vie de fluorescence de l'ordre de la nanoseconde. Un paramètre important de cette expérience est qu'il ne faut pas avoir de recouvrement entre deux émissions pulsées successives, d'où la nécessité d'avoir le taux de répétitions suffisamment faible pour donner la chance d'avoir toutes les molécules relaxées avant le pulse suivant. Néanmoins le temps de vie de la nanoseconde équivaut à une fréquence maximum de l'ordre du Gigahertz. Cet écart d'échelle de 1000 avec le pulse garantit l'absence de recouvrement entre deux pulses successifs. Enfin l'émission pulsée est





**Figure 45.** Schéma représentatif de l'utilisation de la fluorescence comme sonde de l'exciton. Le baril représente l'état excité, l'eau sa population, le robinet la population convertie en émission et la fuite les possibles chemins détournés qui pourraient tarir le débit de fluorescence au robinet.



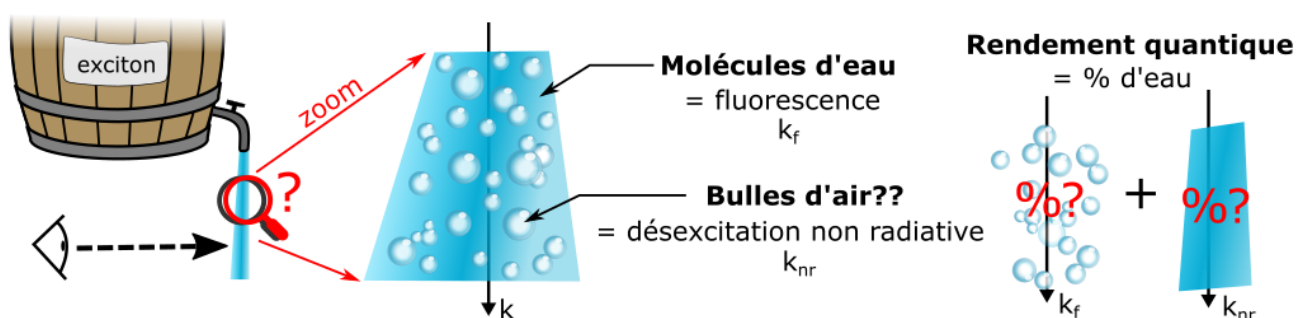
**Figure 46.** Schéma du principe de fonctionnement de la mesure du temps de vie d'émission dans un spectromètre de fluorescence. Exemple d'un graphe rapportant le temps de vie avec le signal résolu en temps de la fluorescence d'un colorant (orange) et du pulse du laser (bleu) avec la régression linéaire et ses résidus (noir).

« récupérée » par un monochromateur (orange, Figure 46) et envoyée à un photomultiplicateur qui a une sensibilité de 1 photon! La régression linéaire (cadre du haut) et son résidu associé (cadre du bas) sont en noir dans la Figure 46. La régression linéaire donne accès aux temps de vie selon l'équation 12.

$$I(t) = \sum_i^n \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad \text{avec} \quad \alpha_i = \frac{B_i}{\sum_1^n B_i} \quad (12)$$

$B_i$  étant le nombre de photons au temps zéro qui sera dissipé par le mécanisme qu'on aura associé au temps de vie  $\tau_i$  et  $\alpha_i$  sa participation en % comparée aux autres mécanismes de dissipation. Un seul temps de vie est normalement associé à une molécule, mais il n'est pas rare d'avoir des résidus d'espèces hautement émissives, ou des interactions inter-colorants qui altèrent la linéarité de la décroissance.

### 1.2.4 Le rendement quantique



**Figure 47.** Pondération relative des relaxations radiatives et non-radiatives dans la désactivation de l'exciton  $S_1$  déterminées par le rendement quantique.

On vient de voir que l'émission résolue en temps donne accès au temps de vie de l'état  $S_1$ . Dans un cas idéal, les deux seules formes de relaxation sont d'une part les désexcitations non-radiatives par transmission d'énergie vibrationnelle dans le milieu, les pertes de « chaleur » qui ont un taux de désactivation  $k_{nr}$  (eau, Figure 47). Et d'autre part, les relaxations radiatives par émission de photons dans le milieu qui ont un taux de désactivation  $k_f$  (bulles d'air, Figure 47). Déterminer le rendement quantique permet de connaître le pourcentage de la contribution de chacun de ses phénomènes dans la désactivation d'un exciton. Théoriquement le rendement quantique est défini comme le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés (équation 13). On définit le rendement quantique de fluorescence  $\Phi_f$  ou de phosphorescence  $\Phi_p$  dépendamment que les photons proviennent d'un état  $S_1$  ou d'un état  $T_1$ .

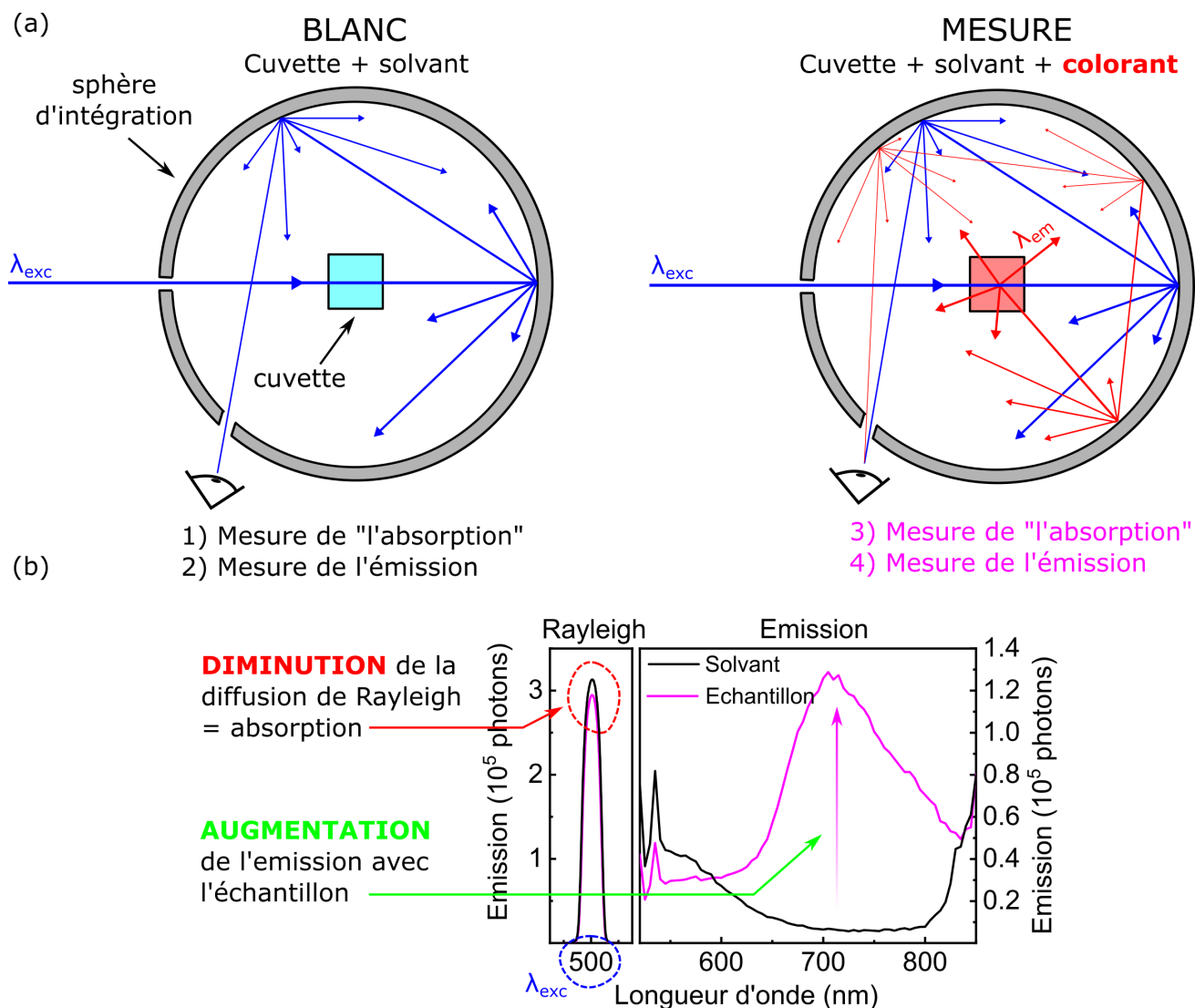
$$\begin{aligned}\Phi_f &= \frac{\textit{Photons emis}}{\textit{Photons absorbes}} \times 100\% \\ &= \frac{k_f}{k_f + k_{nr}}\end{aligned}\tag{13}$$

Considérant que  $\tau_{S_1} = \frac{1}{k_f + k_{nr}}$  connu par une mesure de temps de vie, le taux de désactivation radiative  $k_f$  et non-radiatives  $k_{nr}$  deviennent alors accessibles par les équations 14.

$$\begin{aligned}k_f &= \frac{\Phi_f}{\tau_{S_1}} \\ k_{nr} &= \frac{k_f}{\Phi_f} (1 - \Phi_f)\end{aligned}\tag{14}$$

Les rendements quantiques rapportés dans cette thèse sont mesurés par une sphère d'intégration (Figure 48) couplée à un spectromètre d'émission. Une sphère d'intégration est une cavité sphérique dont la surface intérieure est recouverte d'un revêtement qui a une réflectance ( $\approx$  une diffusion de la lumière) de 100%. La sphère d'intégration ne canalise pas tous les photons vers un détecteur, mais répartit uniformément l'intensité lumineuse sur la surface entière de la sphère intérieure. Un photon est dispersé de 10 à 25 fois avant d'être absorbé par la surface réfléchive ou le détecteur. Un détecteur positionné en surface quantifie l'intensité lumineuse reçue par cette portion de la sphère. Cette intensité est rapportée au nombre exact de photons entrant et émis dans la sphère à l'aide d'une courbe de calibration pour obtenir le nombre précis de photons.

En pratique la mesure du rendement quantique se fait en l'acquisition de 4 spectres d'émission. Deux mesurent la plage d'excitations (ici  $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$ ; balayage  $\sim 490\text{-}510 \text{ nm}$ ), un avec le blanc (cuvette + solvant) et l'autre avec l'échantillon (cuvette + solvant + colorant) (Schéma, Figure 48a). La diminution de l'intégration de l'émission donne le nombre de photons absorbés par le colorant (Cadre gauche, Figure 48b). Deux autres mesurent les longueurs d'ondes de l'émission du colorant (balayage  $\sim 510\text{-}850 \text{ nm}$ ), avec et sans l'échantillon. L'augmentation de l'intégration de l'émission (flèche rose) donnera le nombre de photons émis par le colorant. Finalement, le ratio du nombre de photons absorbés lors de la diffusion sur le nombre de photons émis donnera le rendement quantique de fluorescence/phosphorescence.



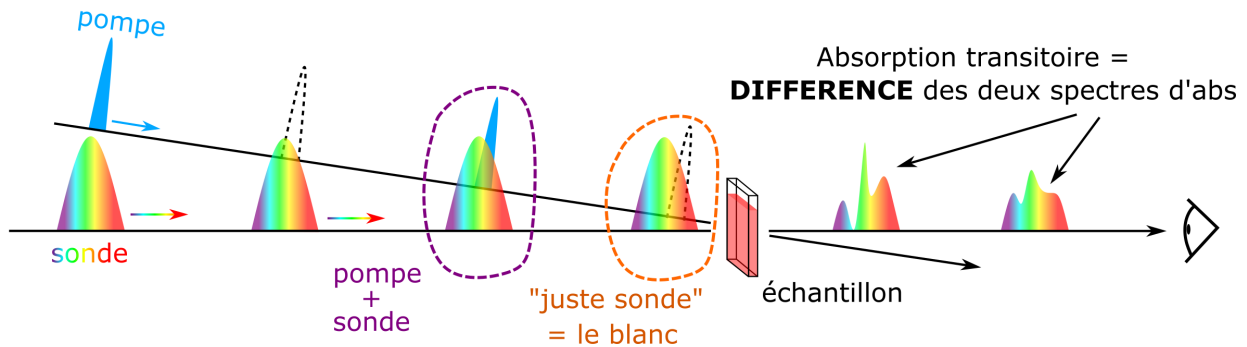
**Figure 48.** (a) Sphère d'intégration analysant le blanc et un échantillon de colorant. (b) L'émission de Rayleigh et l'émission du colorant permettent l'obtention du rendement quantique d'émission.

### 1.2.5 L'absorption transitoire

L'absorption transitoire est une mesure qui donne accès aux durées de vie des espèces non émissives ce qui peut être indispensable pour l'étude des complexes de transfert de charge intermoléculaires trouvés à l'interface d'une cellule solaire organique. Aussi, cette technique est idéale pour mettre en lumière les comportements de transferts d'énergie et/ou d'électrons présents systématiquement aux interfaces des cellules solaires organiques. Elle sera l'expérience centrale du dernier chapitre de cette thèse.

**Déroulement de l'expérience.** Une expérience d'absorption transitoire se fait à partir d'un échantillon aussi fin que possible. Le volume actif où convergent les deux faisceaux utilisés pour l'expérience prend place dans une sphère ayant un diamètre de  $\sim 70\text{-}110\ \mu\text{m}$  ( $\frac{1}{10}$ <sup>ème</sup> de millimètre!). D'un point pratique, l'échantillon est exposé à deux pulses successifs : un pulse monochromatique appelée *pompe* et un pulse de lumière blanche appelée *sonde*. La pompe est un pulse d'excitation composé de photons de longueur d'onde  $\lambda_{\text{exc}}$ . La sonde est un spectre de lumière blanche ; elle passera à travers l'échantillon et donnera accès à son spectre d'absorption. D'où la notion de sonde : c'est elle qui nous donnera l'information sur l'échantillon. D'un point de vue expérimental, l'échantillon est soumis à deux faisceaux non colinéaires. Le faisceau de la pompe est « éteint » une impulsion sur deux (pointillés, Figure 49) tandis que le faisceau de la sonde conserve toutes ses impulsions. Ainsi l'échantillon reçoit successivement un double pulse « pompe + sonde » (groupe violet, Figure 49) puis un simple pulse « juste sonde » (groupe orange, Figure 49). La différence des deux donnera le spectre d'absorption différentiel.

#### L'absorption transitoire? ...



**Figure 49.** Disposition des faisceaux de pompe et de sonde qui donnent l'absorption différentielle d'un échantillon.

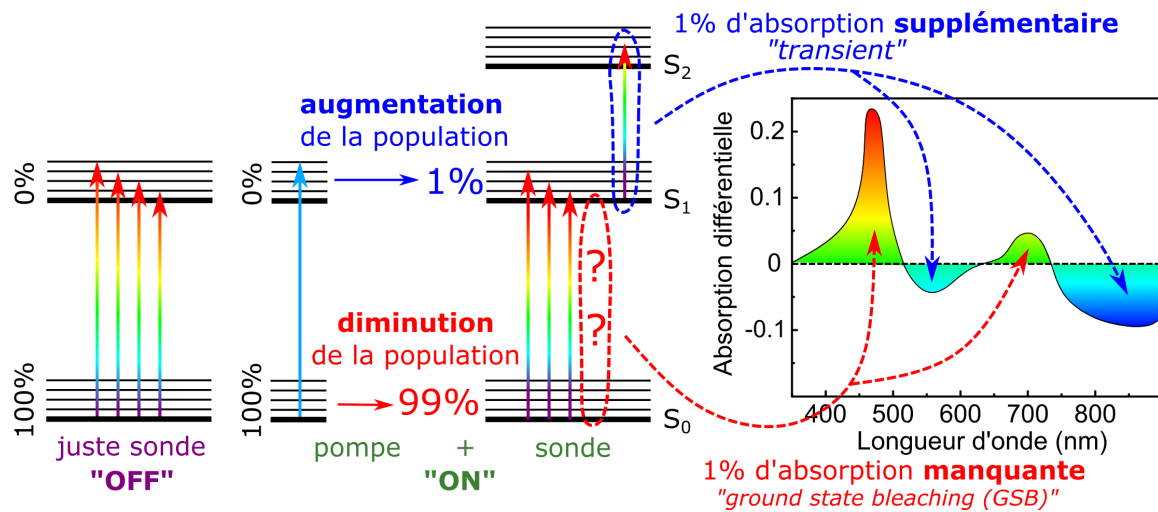
Le principe photophysique de l'absorption transitoire repose sur la différence de spectre d'absorption de la sonde entre la sonde passée seule et la sonde passée avec la pompe. On peut voir à la Figure 50 les diagrammes de Jablonski du groupe « OFF » = « juste avec la sonde » et du groupe « ON » = « pompe + sonde ». La pompe a pour effet de promouvoir à l'état excité une petite partie des colorants de l'échantillon. Certains de ces colorants ( $\sim 1\%$ ) peuvent alors réabsorber lorsqu'ils sont à leur état excité. Ils absorbent de  $S_1 \rightarrow S_n$  ( $n = 2, 3, \dots, n$ ). Comparé à l'absorption « juste sonde », ceci donne donc une nouvelle absorption (pointillés bleus, Figure 50) liée à la population de l'état  $S_1$  ( $0\% \rightarrow 1\%$ ), mais aussi un manque d'absorption (pointillés

rouge, Figure 50) lié à la dépopulation de l'état non excité ( $100\% \rightarrow 99\%$ ), car moins de molécules de colorants sont maintenant disponibles à l'état  $S_0$  pour faire une transition  $S_0 \rightarrow S_1$ . Expérimentalement, la différence est faite suivant l'équation 15.

$$\Delta T = \frac{\frac{Signal(\text{ON})}{Ref(\text{ON})} - \frac{Signal(\text{OFF})}{Ref(\text{OFF})}}{\frac{Signal(\text{OFF})}{Ref(\text{OFF})}} \quad (15)$$

Où ON et OFF représentent respectivement les mesures « pompe + sonde » et « juste sonde » (Figure 50). Afin de minimiser l'influence de la variation temporel de l'intensité de la sonde, celle-ci est divisée en deux avant d'atteindre l'échantillon. Une partie passe à travers l'échantillon et enregistre l'absorption : le signal. L'autre partie est utilisée pour la normalisation : la référence. Lorsque la différence est faite, le spectre d'absorption différentiel montre en positif le « manque d'absorption dû à la pompe » et en négatif les « nouvelles absorptions » observées. Terminologiquement, ces deux types d'éléments seront appelés *blanchiment* (*i.e.* ground state bleaching en anglais, GSB) et *espèce transitoire* (*i.e.* transient en anglais) dans le chapitre 5.

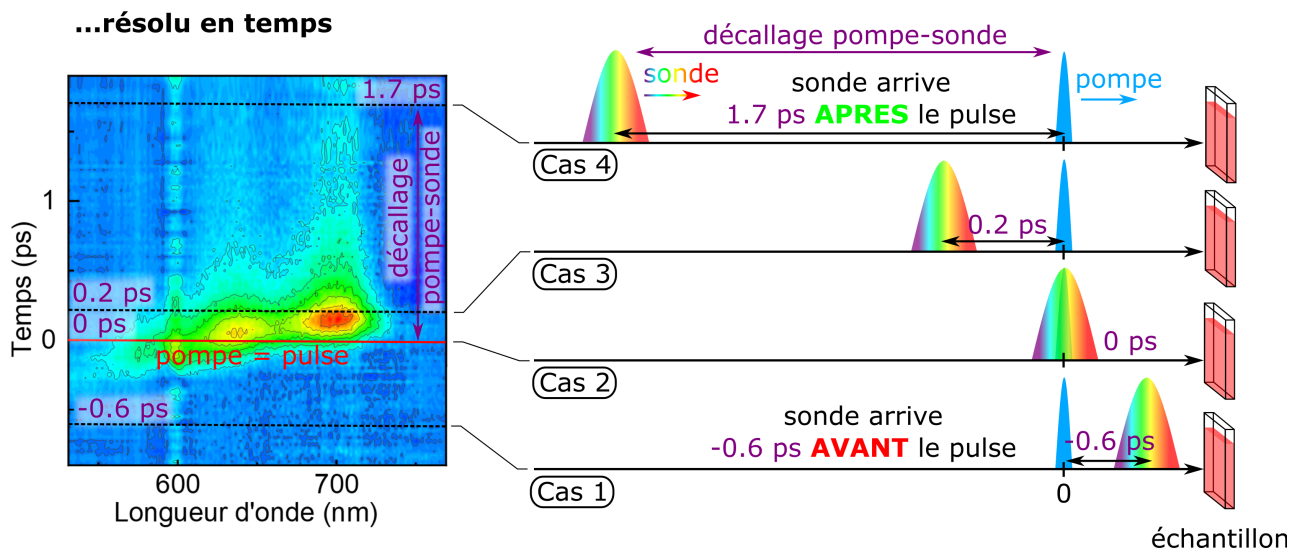
### ... un spectre d'absorption différentiel...



**Figure 50.** Diagramme d'états présentant les mesures « juste sonde » (OFF) et « pompe + sonde » (ON). Absorption différentielle découlante de la différence d'absorption entre ces deux mesures.

Le temps est le dernier paramètre de cette expérience. Un spectre d'absorption transitoire est une succession de spectres d'absorption différentielle obtenus pour un décalage  $\Delta t$  pompe/sonde croissant. Lorsque  $\Delta t < 0$  (Cas 1, Figure 51), la sonde du groupe « pompe + sonde » passe

juste avant la pompe et est donc identique au groupe « juste sonde », elle donne un spectre différentiel nul. Lorsque  $\Delta t = 0$  (Cas 2, Figure 51), c'est le début de l'expérience, une partie de l'énergie de la pompe arrive avant la sonde du groupe « pompe + sonde » et une petite différence est observée dans le spectre différentiel. Lorsque  $\Delta t > 0$  (Cas 3, Figure 51), il y a une différence entre le groupe « pompe + sonde » et le groupe « juste sonde » et un fort signal est observé. Enfin lorsque  $\Delta t \gg 0$  (Cas 4, Figure 51), on observe le spectre différentiel témoigne de la décroissance exponentielle des états excités par une forte diminution des intensités du GSB et du transient. Finalement lorsque  $\Delta t \rightarrow \infty$ , le spectre différentiel retourne vers zéro et l'expérience peut recommencer. À noter que sur le spectre de la figure 51, on peut observer les spectres différentiels individuels qui sont les petites lignes bleu ciel/bleu foncé sur l'axe des x. Une expérience d'absorption transitoire consiste au balayage de  $\Delta t$  de - 0,5 ps à  $\sim 8000$  ps, cette expérience est répétée de 4 à 16 fois et les résultats moyennés donnent le spectre 3D (longueur d'onde, temps, intensité  $\Delta A$ ) rapporté dans la Figure 51 à gauche.



**Figure 51.** Spectre d'absorption transitoire (à gauche). Les 4 cas extrêmes d'une expérience d'absorption transitoire : arrivée de la sonde avant le pulse, pendant le pulse, juste après le pulse et arrivée de la sonde vers la fin de l'expérience (à droite).

**Traitement des données.** Le spectre d'absorption transitoire est une combinaison de plusieurs transitions électroniques superposées. Tel quel, un spectre n'est pas exploitable. En supposant que l'on travaille sur une espèce pure, on a généralement la composante positive du GSB qui provient du manque d'absorption de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  et de la transition  $S_0 \rightarrow S_2$ . À

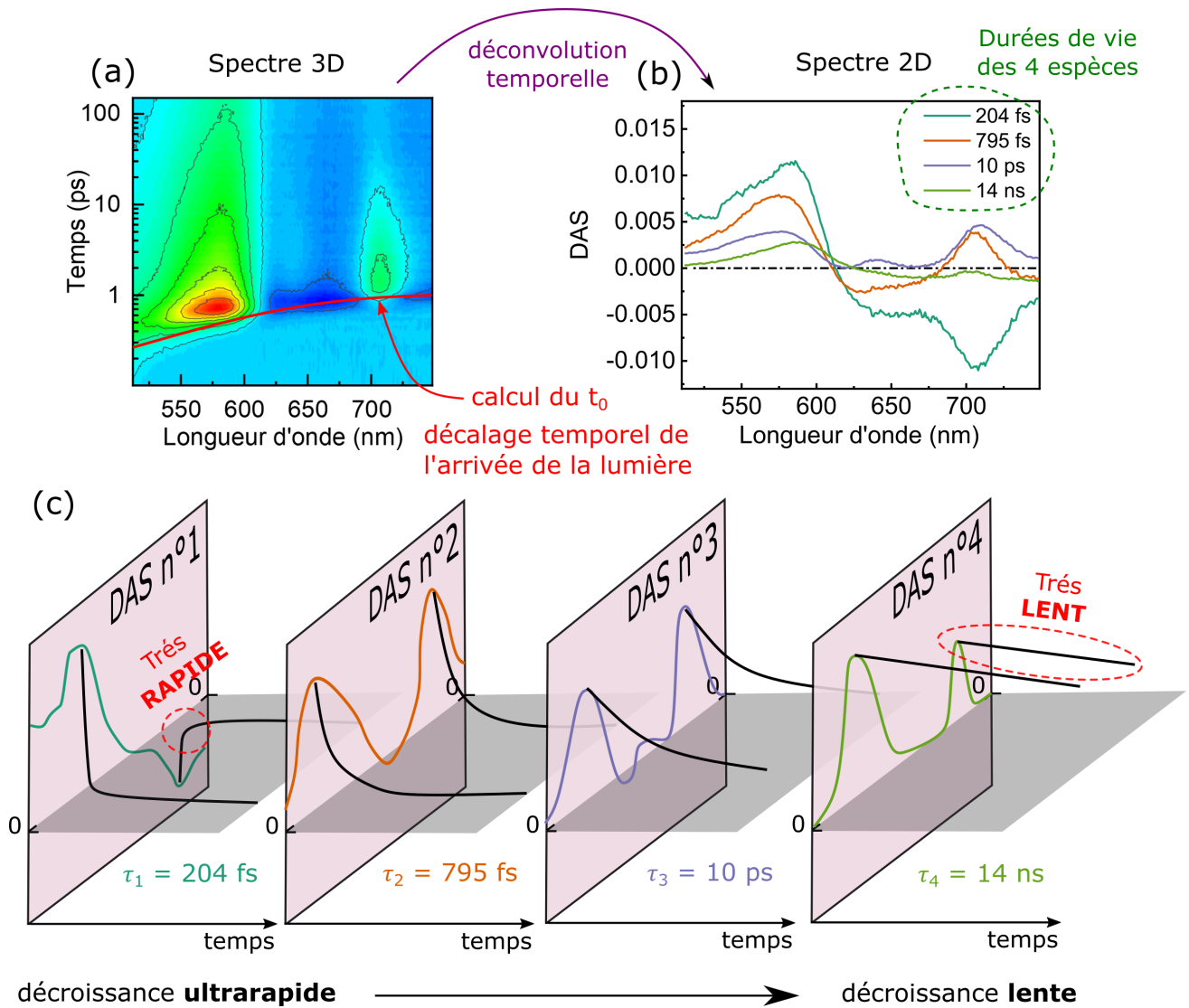
ceci se rajoutent les composantes négatives qui proviennent des transients  $S_1 \rightarrow S_2, \dots, S_1 \rightarrow S_n$ . Les bandes interdites  $E_{S_1-S_2}, E_{S_1-S_3}$  sont inférieures en énergie à la bande interdite  $E_{S_0-S_1}$  et se situent dans le spectre à une longueur d'onde plus grande que le GSB, mais aussi en partie superposé au GSB. En rajoutant l'émission photoinduite et éventuellement la présence d'autres espèces (des couples donneurs-accepteurs par exemple), ça rend l'exploitation d'un spectre brut d'absorption transitoire quasi-impossible. Néanmoins, la déconvolution temporelle du spectre permet une identification des espèces. Pour ça, le logiciel gratuit Glotaran<sup>112</sup> est utilisé pour appliquer une *analyse globale* aux spectres d'absorption transitoire. Cet analyse déconvolue le spectre d'absorption transitoire qui est un spectre 3D (longueur d'onde, temps, intensité  $\Delta A$ ) en une multitude de spectres 2D (longueur d'onde, intensité  $\Delta A$ ) appelés *spectre de décroissance associée* (*i.e.* decay associated spectra en anglais, DAS).

La lumière blanche est utilisée comme sonde. Elle est composée d'un spectre de photons allant de 400 à 800 nm. Parce que les photons n'ont pas tous la même énergie, leurs vitesses ne sont sensiblement pas les mêmes (indice de réfraction  $n_{\text{bleu}} > n_{\text{rouge}}$ ). Au fil du montage, de la génération du pulse de lumière blanche, en passant par les filtres et jusqu'à l'échantillon, se crée un décalage de l'ordre de la centaine de femtosecondes dans l'ordre d'arrivée des photons. Glotaran calcule donc dans un premier temps, le temps  $t_0(\lambda)$  qui correspond à la synchronisation de l'arrivée du pulse d'excitation avec celui de la sonde. La courbe de dispersion est rapportée en rouge Figure 52a et correspond à « ligne de départ » pour la future déconvolution. Le calcul de la dispersion est important, car une petite incertitude sur le  $t_0$  donne une grande erreur sur le calcul des temps de vie ultrarapide ( $<$  picoseconde) et dans la forme des spectres de décroissance associée (DAS). Une fois le point de départ obtenu, Glotaran déconstruit « bêtement » le spectre 3D généralement en 3 à 5 DAS suivant des dynamiques de décroissance exponentielles selon l'équation suivante :

$$TA(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n DAS_i(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (16)$$

Ou  $DAS_i(\lambda)$  correspond au spectre d'absorption différentiel  $i$  associé à la durée de vie  $\tau_i$ . En moyenne de 2 à 5 DAS sont nécessaires pour une déconvolution idéale. Figure 52b est un exemple montrant la déconvolution en 4 DAS du spectre d'absorption transitoire Figure 52a. À chaque spectre est attribué son temps de vie (pointillés vert). Lorsqu'on analyse des DAS, il faut garder



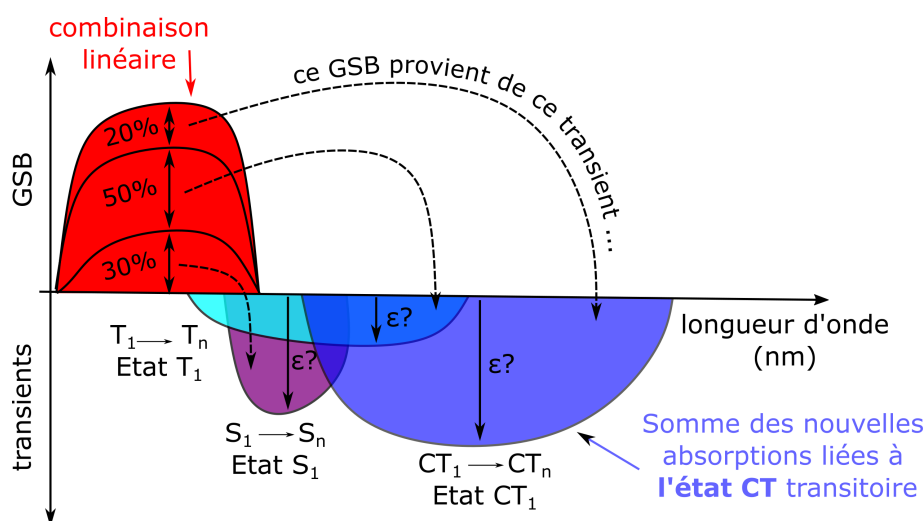


**Figure 52.** (a) Spectre d'absorption transitoire 3D déconvolué en (b) ses spectres de décroissance associée. (c) Chaque spectre de décroissance associée décroît selon une catégorie de durée de vie et mets en avant l'absorption des espèces entrant en jeu dans chaque domaine temporel.

à l'esprit que les DAS rapportés sur le graphe correspondant le sont pour une valeur  $t = 0$  et le membre  $e^{-\frac{t}{\tau_i}} = 1$  dans l'équation 16. Ils représentent donc l'intensité initiale et maximale du DAS qui va par la suite décroître plus ou moins rapidement dépendamment de son temps de vie (Figure 52c). Ainsi, la somme des 4 DAS à un temps  $t$  donne exactement (aux résidus près) le spectre d'absorption transitoire 3D Figure 52a à un même temps  $t$ . De manière générale, il est préférable de considérer que un DAS montre la somme des spectres d'absorption différentielle des multiples espèces qui s'échangent de l'énergie, des électrons ou tout simplement décroissent pendant *une période temporelle*. En général, ces « boîtes temporelles » sont de l'ordre de  $\sim 100$  fs, de la ps, de  $\sim 100$  ps puis de la ns. L'interprétation d'associer un DAS à une espèce avec

un temps de vie associé précis est un raccourci dangereux, non applicable à l'analyse globale, et menant à des confusions dans l'interprétation des dynamiques d'échanges et de décroissances.

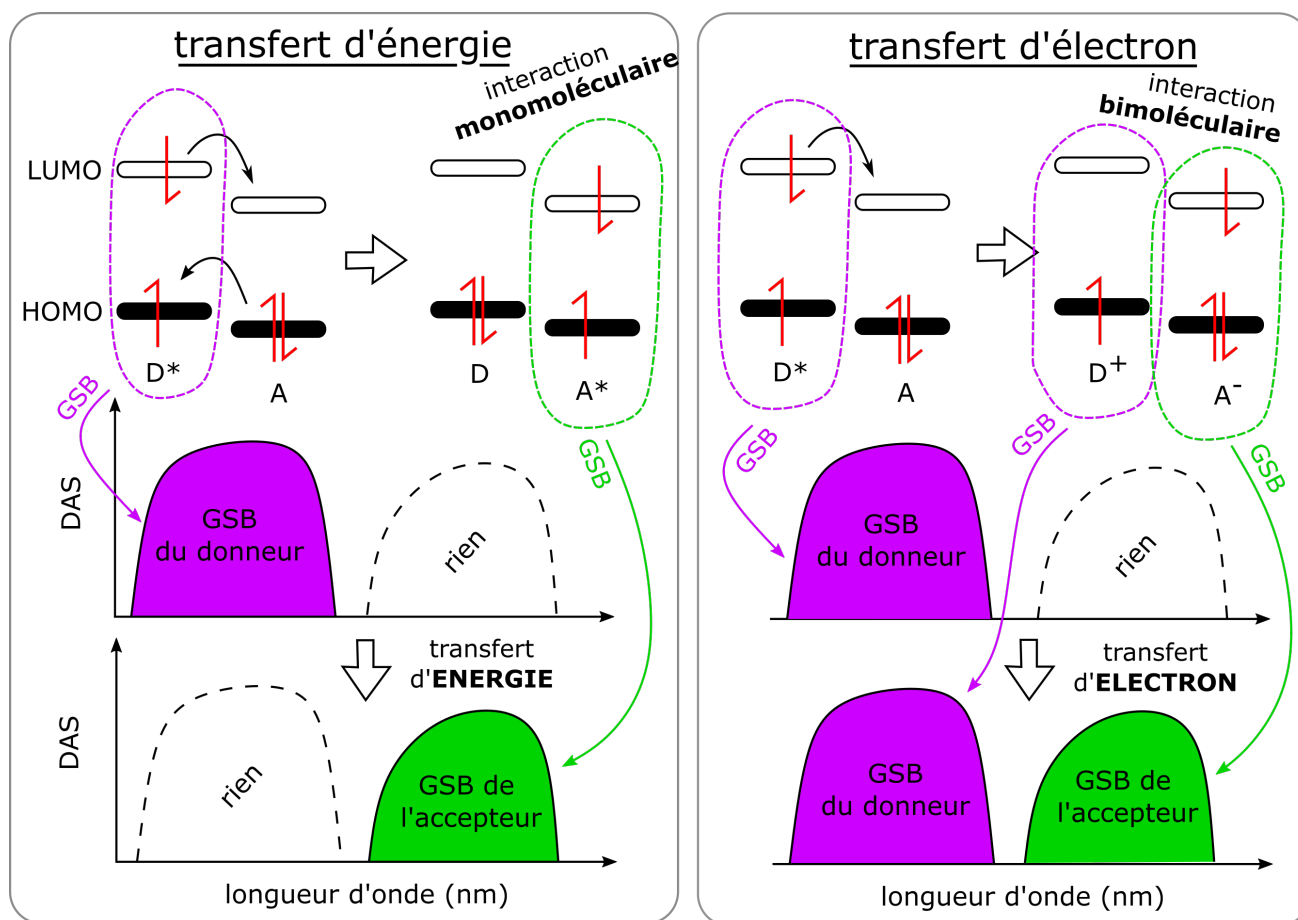
**Interprétation des résultats.** Le plus grand avantage de l'absorption transitoire est de pouvoir suivre la désexcitation d'états non émissifs qui sont non accessibles par des techniques photophysiques classiques. Par exemple, certaines molécules ont un rendement quantique proche de zéro et certains types d'états comme les états de transfert de charge ou les états de charges séparées n'ont pas de transitions permises. Après l'acquisition et le traitement de résultats d'absorption transitoire, deux stratégies d'interprétation d'un DAS peuvent être utilisés pour comprendre les interactions entre les différentes molécules étudiées. Soit étudier leurs transients (la nouvelle absorption induite par la pompe) ou soit étudier le GSB (l'absorption manquante de leurs états de départ).



**Figure 53.** Schéma représentant la relation entre le GSB et les différents transients comme  $S_1$ ,  $T_1$  et  $CT_1$  produit par un colorant à l'état excité.

La différence entre l'étude du transient et l'étude du GSB est que le GSB a une unique transition  $S_0 \rightarrow S_1$  alors que les transients sont un mélange superposé de toutes les transitions  $S_1 \rightarrow S_n$ ,  $T_1 \rightarrow T_n$  et  $CT_1 \rightarrow n$  (Figure 53). Ces transients ont des formes de spectres d'absorptions, d'absorptivité et des positions d'absorption dans le spectre imprévisible et indissociable, ce qui les rend difficiles à exploiter. Le GSB a, lui, toutes ces propriétés déjà connues, car il est une image presque du spectre d'absorption du colorant. Parce que le GSB a une absorptivité connue, il est en plus possible de le comparer aux autres GSB et d'avoir une connaissance des concentrations

relatives des espèces excitées en temps réel.



**Figure 54.** Schéma représentant un mécanisme de transfert d'énergie et un transfert d'électrons représentés par des transferts électroniques aux orbitales frontières. Différence de GSB des donneurs et accepteurs d'un spectre d'absorption transitoire entre un mécanisme de transfert d'énergie et un mécanisme de transfert d'électron.

Faire la différence entre un transfert d'électron et d'énergie est parfois difficile. Une stratégie employée dans la littérature est d'attribuer à un pic d'un transient la correspondance à l'absorption d'une espèce cationique/anionique déjà bien connue et rapportée dans une autre étude soit électrochimique ou soit d'absorption transitoire. Le dernier chapitre examinera des complexes intermoléculaires de donneurs et d'accepteurs purs, ainsi facilitant les interprétations. Dans ce chapitre, il n'y aura pas de GSB « spectateur » qui sont habituellement présents dans les études d'absorption transitoire de cellules solaires fonctionnelles. L'approche privilégiée sera donc d'utiliser les GSB des donneurs et des accepteurs comme sonde des transferts d'énergie ou électronique. Figure 54 montre l'utilisation du GSB pour différencier un transfert d'énergie d'un

transfert électronique. Lorsqu'un donneur est excité, il possède un GSB (violet, Figure 54). Deux mécanismes différents peuvent se passer : un transfert d'électron ou un transfert d'énergie.

Dans le cas d'un transfert d'énergie (encadré gauche, Figure 54), le donneur va donner son énergie à l'accepteur. Lorsque le transfert sera fini, le GSB du donneur aura été transféré au GSB de l'accepteur. Dans le cadre d'un transfert d'électron (encadré droit, Figure 54), le donneur va transférer un électron à l'accepteur. La différence ici est que l'état de transfert de charge qui résulte de ce transfert est un état *bimoléculaire* ou un électron est localisé sur l'accepteur et son trou localisé sur le donneur. Ce qui génère un double GSB à la fois sur le donneur et à la fois sur l'accepteur. Lors de l'excitation de l'accepteur seul par la pompe, la présence d'un double GSB dans le DAS sera preuve d'un transfert d'électron, la présence du GSB de l'accepteur seul sera preuve d'un transfert d'énergie.

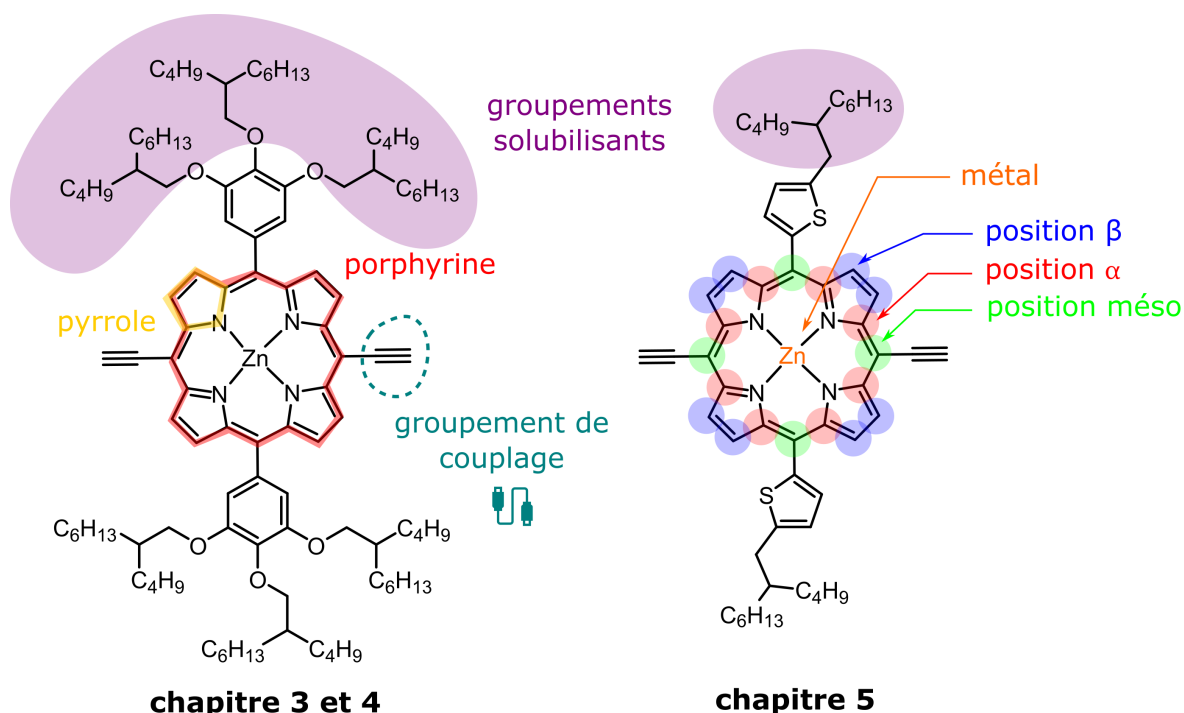
## 1.3 Choix des motifs synthétiques

### 1.3.1 Les colorants pyrroliques

#### 1.3.1.1 La porphyrine

La porphyrine est le colorant choisi il y a  $\sim 3,4$  milliards d'années (et gardé depuis!) comme le pigment central de la photosynthèse sous la forme de chlorophylles. C'est le colorant le plus abondant sur Terre aussi bien dans les systèmes géologiques, où elle est un biomarqueur des dynamiques sédimentaires des couches pétrolifères,<sup>113</sup> que dans les systèmes biologiques où elle est omniprésente dans les systèmes photosynthétiques et dans l'hémoglobine du sang.<sup>113</sup> C'est un colorant pyrrolique constitué de quatre sous-unités pyrroles qui lui permet de former 4 liaisons de coordination avec un métal en son centre (Zn, Fe, Pd, ...).

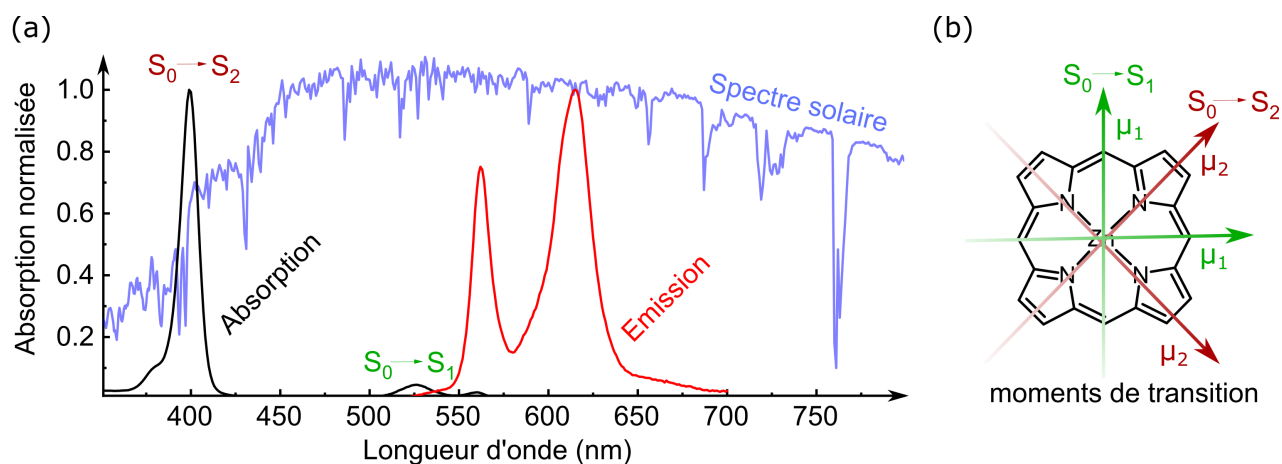
D'un point de vue synthétique, la porphyrine est constituée de 8 positions  $\beta$  (Figure 55). La fonctionnalisation de ces positions complexifie le chemin de synthèse, car elles demandent une « pré-synthèse » du pyrrole qui est le précurseur de départ de la synthèse ce qui augmente le coût et le temps investi dans la synthèse du colorant. Les 8 positions  $\alpha$  (Figure 55) ne sont pas fonctionnalisables, car elles sont déjà saturées. Le métal choisi est le zinc pour son excellente stabilité. Les 4 positions méso (Figure 55) sont les carbones les plus accessibles pour une fonc-



**Figure 55.** Les deux types de porphyrines utilisés dans les chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse.

tionnarisation avant ou après la construction du cœur de la porphyrine ce qui en fait la position la plus souvent fonctionnalisée dans la littérature et celle qui sera exploitée dans cette thèse. Horizontalement en position méso se trouvent deux éthynyles qui servent de positions de couplages (pointillés cyan, Figure 55). Les porphyrines, ont une tendance accrue à cristalliser facilement dans un solvant et nécessitent des groupements solubilisants pour leur donner une haute solubilité dans les solvants organiques. Les groupements solubilisants constitués de trois ou une chaîne solubilisante branchée sont encrés en positions mésos. Les chaînes branchées sont utilisées ici, car elles permettent une meilleure solubilité que leurs cousines linéaires dû à l'augmentation de l'encombrement stérique sur le second carbone. La porphyrine de gauche est une huile visqueuse et sera utilisée aux chapitres 3 et 4. Trop soluble pour l'application voulue dans le chapitre 5, la porphyrine sera restructurée en la porphyrine de droite qui elle est un solide poudreux. La synthèse pour obtenir les deux colorants montrés Figure 55 est une synthèse linéaire de 10 étapes avec un rendement cumulatif de  $\sim 10\%$ .

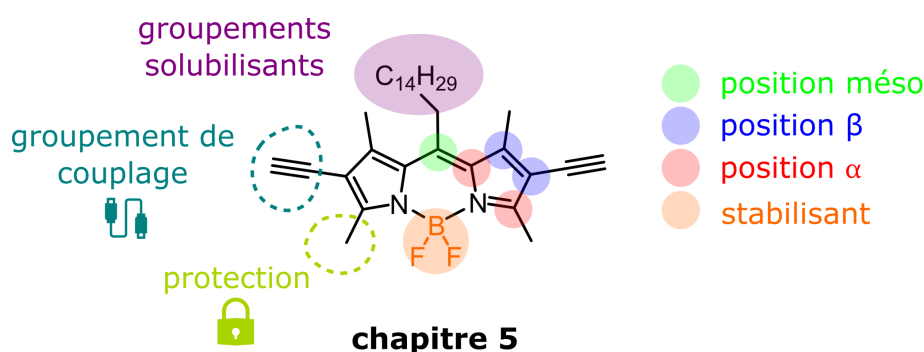
D'un point de vue de la photophysique, la porphyrine est connue pour sa bande d'absorption très intense à  $\sim 390$  nm appelée bande Soret (Figure 56a). Elle est le seul colorant utilisé dans cette thèse possédant une absorption très permise et possédant une impressionnante absorptivité de  $\sim$



**Figure 56.** (a) Spectres d'absorption et de fluorescence (émission) d'une porphyrine de zinc non substituée rapportée au spectre solaire. Spectres obtenus de la base de données Photochemcad. (b) Représentation des deux moments dipolaires  $\mu_1$  et  $\mu_2$  qui sont à l'origine des transitions électroniques  $S_0 \rightarrow S_1$  et  $S_0 \rightarrow S_2$ , respectivement.

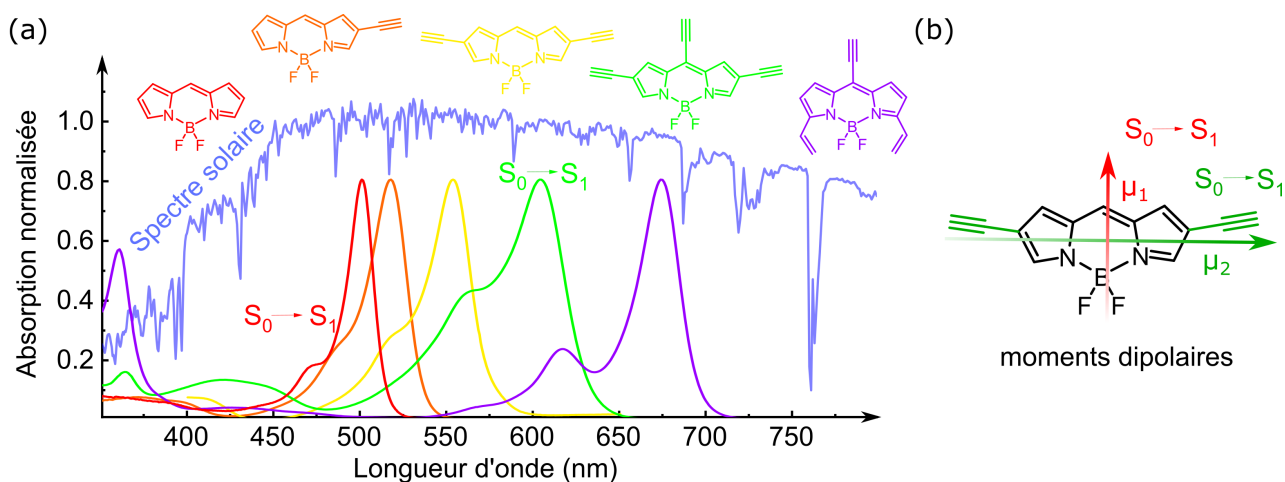
300 000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. La porphyrine possède aussi une autre bande avec une absorptivité de  $\sim 50\,000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à  $\sim 550$  nm appelée(s) bande(s) Q qui est idéalement située pour absorber une des zones les plus intéressantes du spectre solaire. En effet le maximum de l'énergie solaire se situe entre 450 et 800 nm (ligne bleue, Figure 56). La Figure 56b montre la position physique des moments de transitions dipolaires. Ils sont alignés sur les positions  $\alpha$  pour la transition électronique  $S_0 \rightarrow S_2$  et alignés sur les positions mésos pour la transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$ . Cette dernière transition a un alignement sur des positions méso facilement extensibles, ce qui donne un excellent contrôle de l'absorption de la bande Q, un paramètre crucial à la réussite des expériences du chapitre 3.

### 1.3.1.2 Le bodipy



**Figure 57.** Structure du corps bodipy utilisé dans le chapitre 5 de cette thèse.

Le **Borondipyrométhène** (Bodipy) est un colorant similaire à la porphyrine. Tout comme elle, sa structure est basée sur le motif du pyrrole. Cependant, il ne fait pas partie de la gamme des colorants traditionnellement retrouvés dans les dispositifs photosynthétiques rencontrés dans le règne végétal. Il a été découvert en laboratoire dans les années 1970 et a la particularité d'avoir de hauts rendements quantiques dû à sa forte rigidité.<sup>114</sup> Similairement à la porphyrine, il possède quatre positions  $\beta$  (Figure 57) deux positions sont occupées chacune par un méthyle qui sécurisent deux carbones contre des attaques électrophiles non désirées. Deux groupements éthyne sont greffés sur les positions  $\beta$  restantes qui permettent un couplage ultérieur avec d'autres colorants. Le bodipy possède aussi quatre positions  $\alpha$  et cette fois-ci, deux d'entre elles sont fonctionnalisables et ici protégées par des groupements méthyl. Puis, une position méso est fonctionnalisée, dans notre cas avec une chaîne solubilisante de 15 carbones linéaires. Le  $\text{BF}_2$  garantit la stabilité chimique du colorant.



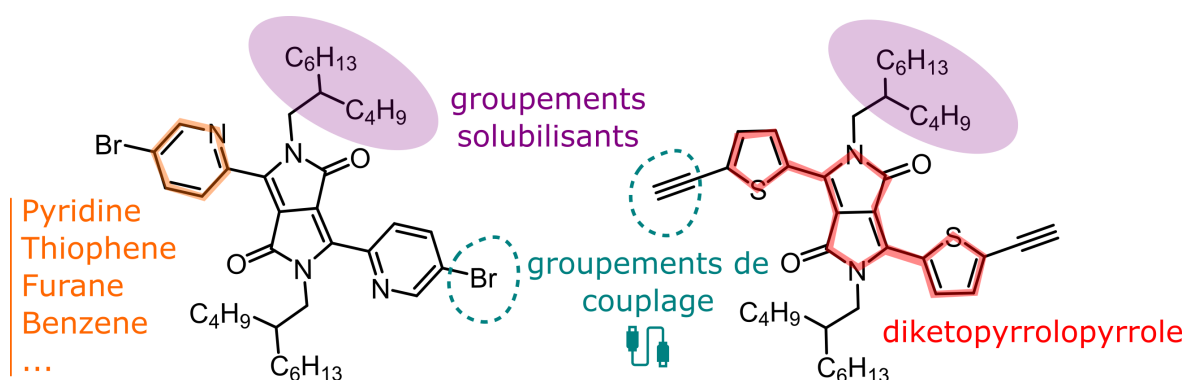
**Figure 58.** (a) Évolution du spectre d'absorption du chromophore bodipy en fonction de l'extension de sa conjugaison. Données extraites des travaux de Bucher *et al.*<sup>115</sup> (b) Orientations des moments de transition sur un chromophore bodipy avec et sans extension de conjugaison.

D'un point de vue photophysique, le bodipy est connu pour sa bonne rigidité. Il montre de faibles relaxations non-radiatives qui se traduisent souvent par des rendements quantiques  $\Phi_f$  s'approchant de 100%. De plus, le grand nombre de positions fonctionnalisables : les deux positions  $\beta$ , la position  $\alpha$  et la position méso, permettent une bonne versatilité synthétique et photophysique. La Figure 58a montre, par exemple, le déplacement de la bande interdite sur plus de 200 nm par simple fonctionnalisation du corps bodipy par de petits groupes fonctionnels (éthyne, alcène). Deux moments dipolaires  $\mu_1$ <sup>116</sup> et  $\mu_2$ <sup>117</sup> (Figure 58b) expliquent la grande flexibilité disponible

avec ce type de colorant. Une extension de la conjugaison aussi bien en position méso qu'en positions  $\alpha$  et  $\beta$  peut jouer sur les niveaux d'énergies de cette transition électronique.

### 1.3.2 Les diketopyrrolopyrroles

Le diketopyrrolopyrrole (DPP ; 2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) est renommé par son histoire. Il est le résultat de l'échec d'une réaction de Reformatsky sur des lactames faits en laboratoire en 1974 par Farnum *et al.*<sup>118</sup> Peu soluble, car le DPP était sans groupement solubilisant lors de cet essai, ils observèrent un solide jaune intense insoluble, qui, à l'ajout de quelques gouttes d'éthanoate de sodium, produit un colorant fuchsia intense : le DPP qu'on connaît aujourd'hui. Farnum publia l'observation de cet échec<sup>118</sup> et continua sa carrière. C'est 10 ans plus tard qu'une seconde vie sera donnée à ce colorant par Ciba-Geigy qui commercialisera le pigment sous le nom de Pigment Rouge 254. Il sera notamment utilisé dans le revêtement des Ferrari rouges dans les années 2000.

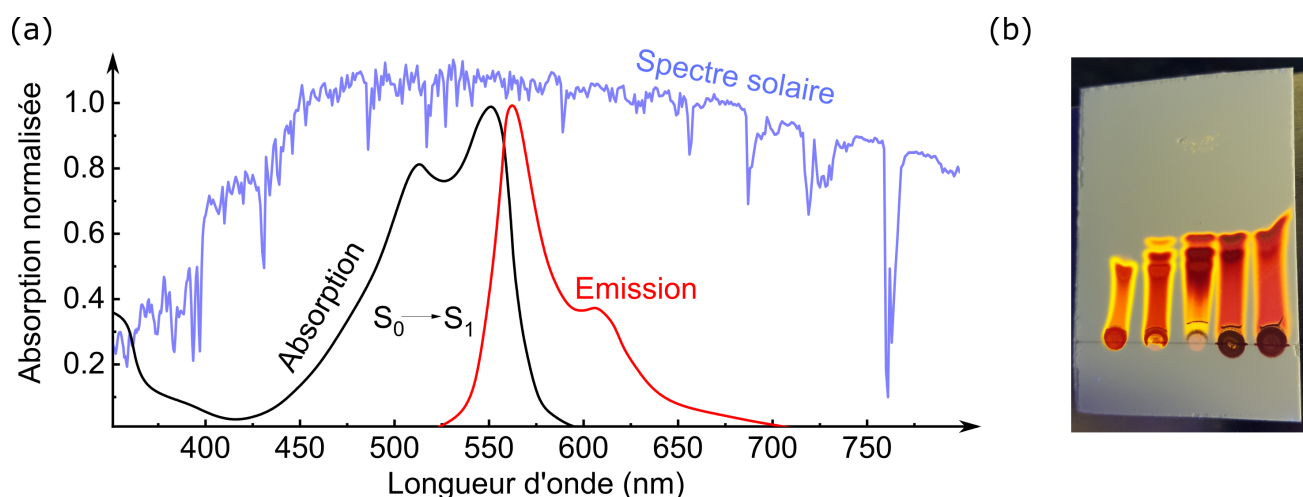


**Figure 59.** Structure du corps diketopyrrolopyrrole utilisé dans les chapitres 4 et 5 de cette thèse.

Figure 59 montre la structure des deux DPP utilisés dans les chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse. Le DPP est un colorant possédant un bon rendement quantique de fluorescence  $\Phi_f \sim 60\%$ ,<sup>119</sup> le DPP est aussi connu pour produire de fortes interactions intermoléculaires en solution. Les interactions des systèmes conjugués  $\pi - \pi$  de deux DPP stabilisent la formation de complexes intermoléculaires en solution et à l'état solide. La plupart des polymères contenant un motif DPP montrent de nouvelles bandes d'absorption liées à cette interaction.<sup>120</sup> C'est une particularité de ce type de colorant qui sera d'ailleurs observée sur nos polymères développés dans les chapitres 3 et 4 de cette thèse. L'appellation diketopyrrolopyrrole désigne généralement la structure avec les



deux pyrroles + les groupements aromatiques greffés aux positions extérieures (surlignage rouge, Figure 59). Les atomes de brome et les groupements éthynyles sont présents uniquement à titre de groupements réactionnels nécessaires pour le couplage de ce colorant avec d'autres motifs. Un large choix de substitutions des cycles aromatiques extérieurs (surlignage orange, Figure 59) donne une bonne versatilité synthétique à ce colorant. Les travaux présentés dans cette thèse présenteront deux sortes de DPP : un à base de pyridine et l'autre à base de thiophène.

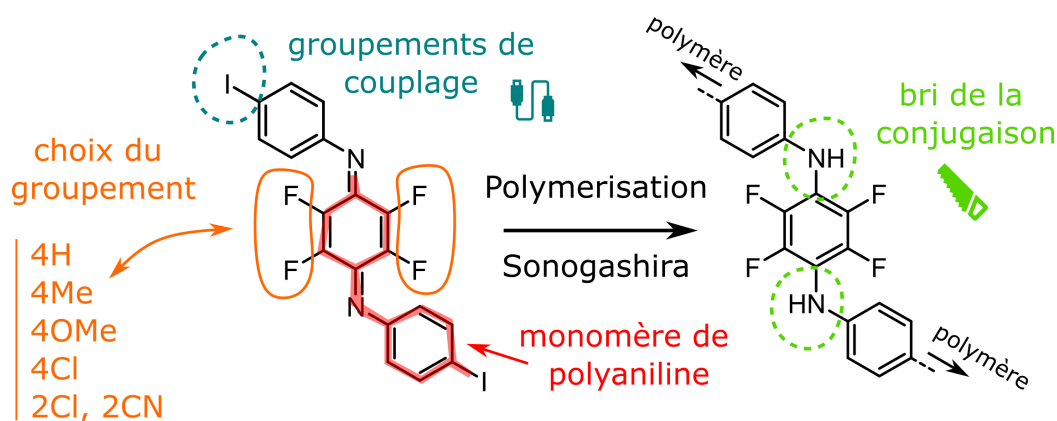


**Figure 60.** (a) Spectres d'absorption et d'émission (fluorescence) d'un benzène-DPP comparé au spectre solaire. (b) Émission d'un DPP adsorbé sur silice et excité par une irradiation UV.

D'un point de vue photophysique, le spectre d'absorption associé à la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  est bien situé aux alentours de  $\sim 550$  nm (Figure 60a), soit une bonne position pour exploiter une majeure partie du spectre solaire. Le DPP est un bon accepteur d'électron intermoléculaire ; combiné à un bon donneur. Il est possible de déplacer cette absorption jusqu'à 900 nm en créant un état de transfert de charge, CT. Ceci permet de recouvrir l'intégralité du spectre solaire visible, d'où l'appellation de ses dérivés de colorants panchromatiques.<sup>121</sup> C'est pour cette raison que le DPP est exploité avec succès comme motif de base dans les polymères et les petites molécules donneuses utilisées dans les couches actives des cellules solaires organiques.<sup>122</sup> Contrairement à beaucoup de colorants non émissifs à l'état solide, le DPP lui montre une émission prononcée (Figure 60b).

### 1.3.3 Les benzoquinones diimine

Les colorants de la classe benzoquinone diimine représentent le sous-motif de la polyaniline (motif surligné en rouge, Figure 61). Ils ont été bien étudiés aux alentours des années 2000 dans le but de comprendre les comportements photophysiques et électrochimiques de la polyaniline qui est un des premiers polymères conducteurs entièrement organiques. La version tétrafluorée de ce colorant est rapportée pour la première fois par notre groupe de recherche en 2008.<sup>123</sup> L'avantage de ce colorant est qu'il possède une bonne flexibilité synthétique. Il y a la possibilité d'un ajustement des niveaux électroniques et de la bande interdite par la variation des 4 atomes greffés sur la partie quinone de la molécule (cercle orange, Figure 61). Les versions de ce colorant avec 4H, 4Me, 4OMe, 4Cl sont rapportées dans la littérature.<sup>123-125</sup> La version 2Cl, 2CN a elle été synthétisée au cours de ce doctorat, mais non rapportée dans la littérature. Le colorant dispose, à ses extrémités, de deux positions de couplages fonctionnalisées ici avec de l'iode en vue de son couplage avec un autre colorant par une réaction de Sonogashira (pointillés cyan, Figure 61). Lors du couplage de ce chromophore dans des conditions de Sonogashira, il y a observation de la réduction des imines en amine (pointillés vert, Figure 61). Le mécanisme à l'origine de cette réduction n'est pas connu et n'a pas été investigué dans ces travaux.

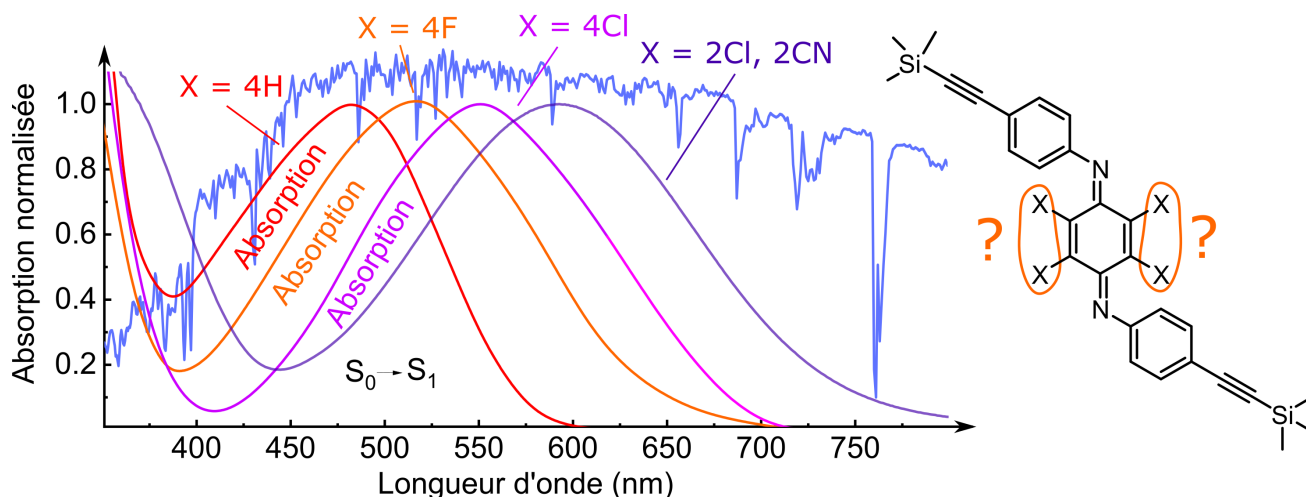


### chapitre 3

**Figure 61.** Structure du corps tétrafluorobenzoquinone diimine utilisée dans le chapitre 3 de cette thèse.

Ce colorant possède une bande d'absorption  $S_0 \rightarrow S_1$ , faiblement permise avec des absorptivités de  $\sim 6000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  rapportées.<sup>123</sup> Le spectre d'absorption ne possède pas de structure vibrationnelle bien définie, mais une fluorescence solide avec des rendements quantiques de fluo-

rescence rapportés dans la littérature  $\phi_f \approx 60\%$ .<sup>123</sup> Un déplacement de l'absorption vers le rouge peut être déclenché par une augmentation de l'électronégativité des groupements X (Figure 62). Ce contrôle de l'absorption provient certainement d'interactions de types transfert de charge intramoléculaires entre l'aniline « riche en électrons » et la quinone « pauvre en électrons ». Comparé au spectre solaire, la version X = 4H est « hors sujet », car trop positionnée vers les hautes énergies. Les versions fluorées, chlorées et dichloros-dicyanos sont elles mieux adaptées pour ce type d'application. Elles ont le potentiel d'atteindre des bandes interdites de 800-900 nm par extension de conjugaison. Globalement, ce type de colorant ne reste quand même pas idéal pour des applications en photovoltaïques organiques, mais a l'avantage d'avoir une large gamme de fonctionnarisation possible. Ici, la version 4F sera surtout utilisée pour la réduction qu'elle subit dans des conditions de Sonogashira. L'absence d'extension de conjugaison qui s'en suit est un contrôle photophysique « parfait » de la qualité des couplages produits. L'absence ou la présence de cette extension de conjugaison sera au cœur du chapitre 3.

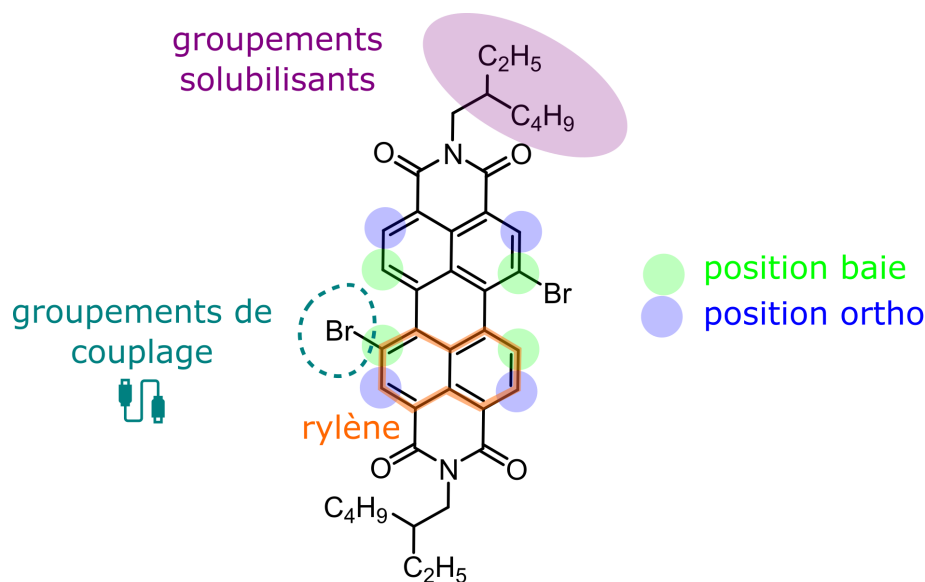


**Figure 62.** Spectre d'absorption d'une benzoquinone diimine avec 4 substituants X = 4J, 4F, 4Cl ou 2Cl/2CN rapporté au spectre solaire. Les données de X = 4H, 4F et 4Cl proviennent de l'article de Kenny *et al.*<sup>124</sup>

### 1.3.4 Les pérylènes bisimides

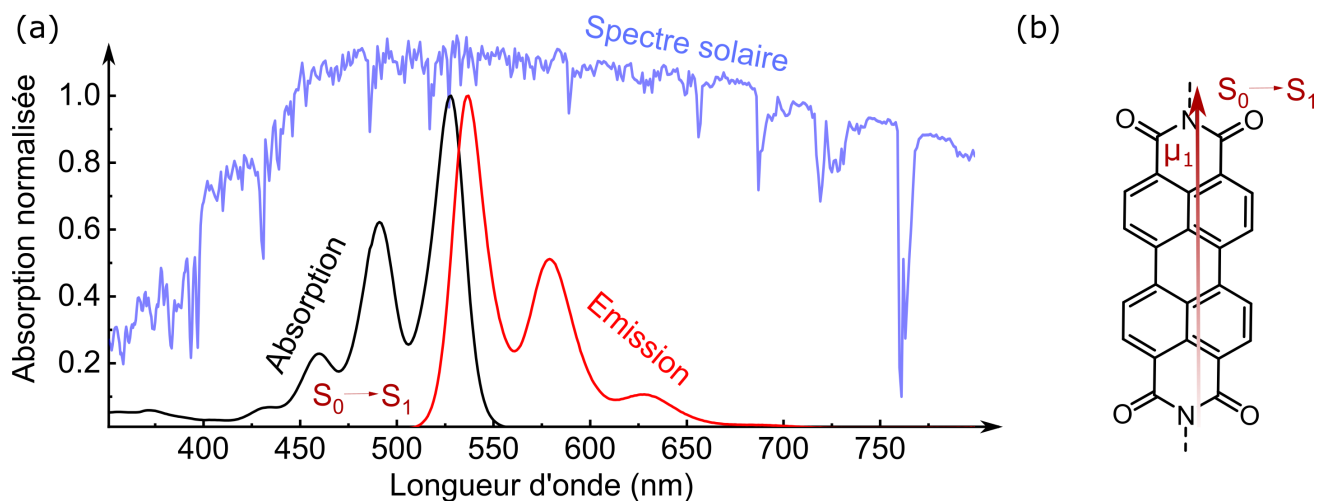
Le pérylène bisimide (PBI ou PDI) (Figure 63) est un colorant de la famille des rylènes (= Naphtalène, orange Figure 63). Il possède quatre positions ortho positionnées près des fonctions imides et quatre positions baie situées au centre du colorant. Dans cette thèse, les positions baie seront exploitées pour y greffer des fonctions bromées (zones cyans, Figure 63), idéales pour

les coupler avec de nouveaux motifs. Ces colorants subiront malheureusement de grosses pertes de solubilités dues à l'utilisation dès le départ de deux groupements solubilisants trop petits : 2-éthylhexyle (violet).



## chapitre 5

**Figure 63.** Structure du corps pérylène bisimide utilisé dans le chapitre 5 de cette thèse.

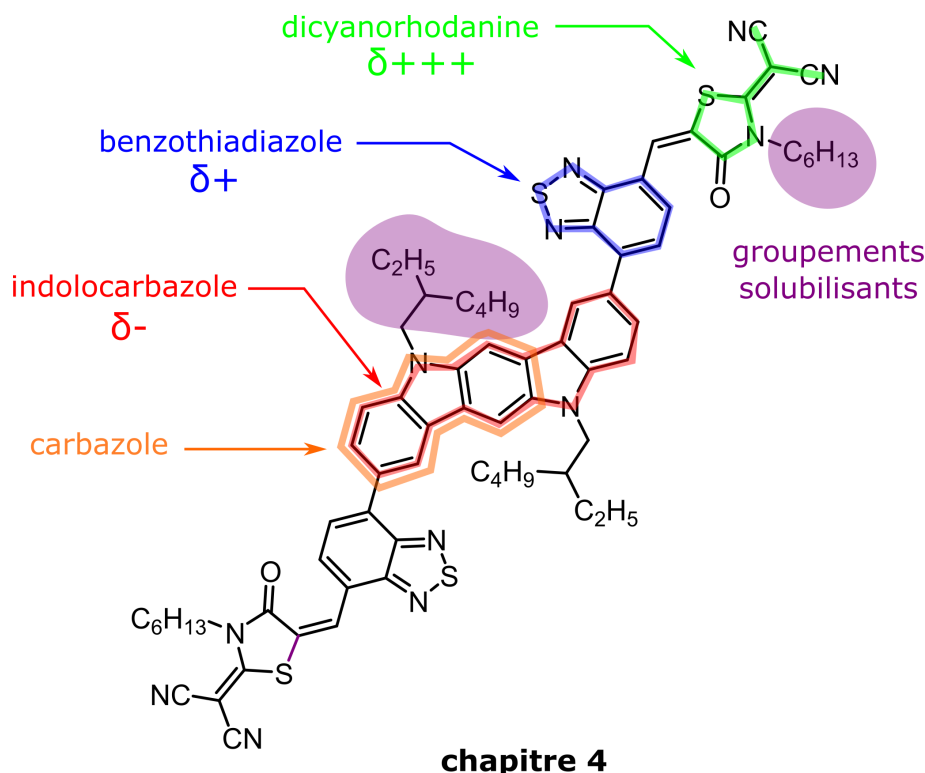


**Figure 64.** (a) Spectres d'absorption et d'émission (fluorescence) d'un pérylène bisimide rapporté au spectre solaire. Spectres obtenus de la base de données Photochemcad. (b) Représentation du moment de transition dipolaire  $\mu_1$  à l'origine de la transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Les PBI font partie de la petite famille de colorants possédant un rendement quantique unitaire  $\phi_f \sim 100\%$ . Le colorant a une transition quasiment « très permise »  $S_0 \rightarrow S_1$  de  $\sim 90\,000$

$\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à  $\sim 530 \text{ nm}$  (Figure 64a). Le PBI possède son moment de transition dipolaire aligné entre ses deux atomes d'azote (Figure 64b).<sup>126</sup> La présence des deux atomes d'azote aux extrémités du dipôle limite la facilité d'une extension de sa conjugaison. Cette propriété sera d'ailleurs notable au chapitre 5 avec la perte d'absorptivité lors d'une extension de conjugaison perpendiculaire au sens du dipôle ( $90\,000 \rightarrow \sim 25\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Ce type de colorant a, par contre, de bonnes propriétés de mobilité électronique qui en fait un colorant idéal pour des applications en diodes électroluminescentes organiques (OLED), mais aussi en photovoltaïque organique.<sup>127</sup> Cette architecture PBI fait d'ailleurs partie des rares accepteurs non-fullerènes à donner des rendements de cellule solaire de 10%.<sup>50</sup>

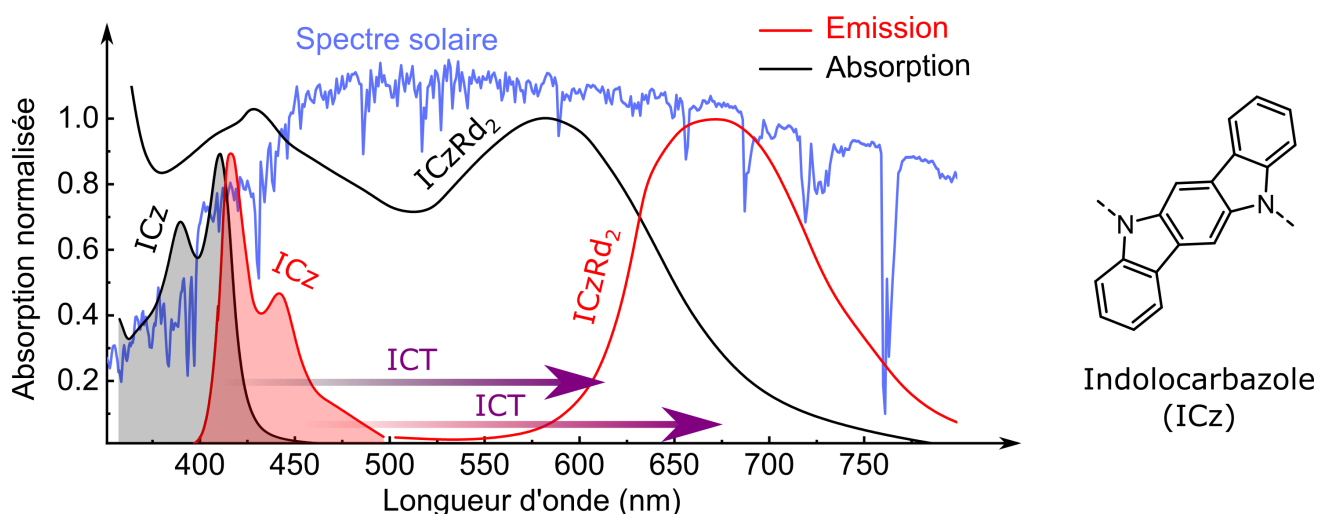
### 1.3.5 Les indolocarbazoles



**Figure 65.** Structure de l'accepteur ICzRd<sub>2</sub> utilisé dans le chapitre 4 de cette thèse.

Les indolocarbazoles (rouge, Figure 65) font partie de la famille des carbazoles (orange, Figure 65). ICzRd<sub>2</sub> est l'accepteur utilisé au chapitre 4. Cette molécule a été créée en 2019 par nos collaborateurs Indiens et a été utilisée comme molécule acceptrice d'électrons dans des cellules solaire de type *bulk heterojunction* donnant des PCEs de 7.88%<sup>128</sup> et 9.16%<sup>129</sup> (cf. Chapitre

4). Ce colorant possède deux zones d'encrage de groupements solubilisant avec des chaînes 2-ethylhexyles au cœur, et des petites chaînes à carbones aux extrémités. Il est constitué d'un cœur indolocarbazole (rouge), de groupements pontants benzothiadiazaoles (bleu) et de groupements dicyanorodhanine aux extrémités (vert). C'est un colorant dit : A- $\pi$ -D- $\pi$ -A ou A est le motif accepteur,  $\pi$  le pont conjugué et D le motif donneur. Dans le cas de cet accepteur, la partie indolocarbazole est riche en électrons, la partie benzothiadiazaole est légèrement déficiente en électrons et la partie dicyanorhodanine est fortement déficitaire en électrons.

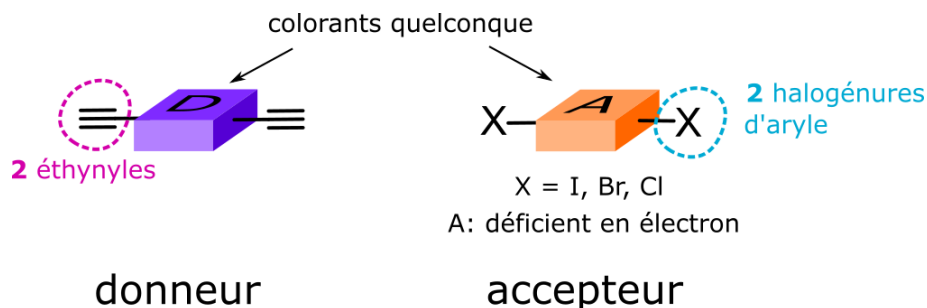


**Figure 66.** Spectres d'absorption et d'émission (fluorescence) d'ICzRd<sub>2</sub> (en film) comparés au cœur indolocarbazole seul (CHCl<sub>3</sub>). Spectres respectivement modifiés de l'article de Suman *et al.*<sup>128</sup> et de Belletête *et al.*<sup>130</sup> ICT = *transfert de charge intramoléculaire*.

D'un point de vue photophysique, les propriétés des indolocarbazoles (ICz) ne sont pas idéales. Ils possèdent un epsilon dans le visible de  $\sim 6000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Avec des bandes interdites autour de 400 nm (Figure 66), trop haute en énergie pour absorber efficacement la partie intéressante (idéalement au-dessus de 900 nm) du spectre solaire. Le tout accompagné d'un rendement quantique de fluorescence  $\Phi_f \approx 14\%$ .<sup>130</sup> Ces propriétés photophysiques peu alléchantes pour des applications solaires sont ici contre-balançées par les autres motifs greffés sur le cœur indolocarbazole. La formation d'un motif A- $\pi$ -D- $\pi$ -A produit un transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre le motif riche en électrons, indolocarbazole, et le motif pauvre, dicyanorhodanine (flèche violette, Figure 66). Cette nouvelle transition étale l'absorption du dérivé d'indocarbazole jusqu'à 700 nm et permet l'absorption d'une majorité de la partie utile du spectre solaire (Figure 66).

### 1.3.6 La polycondensation de Sonogashira

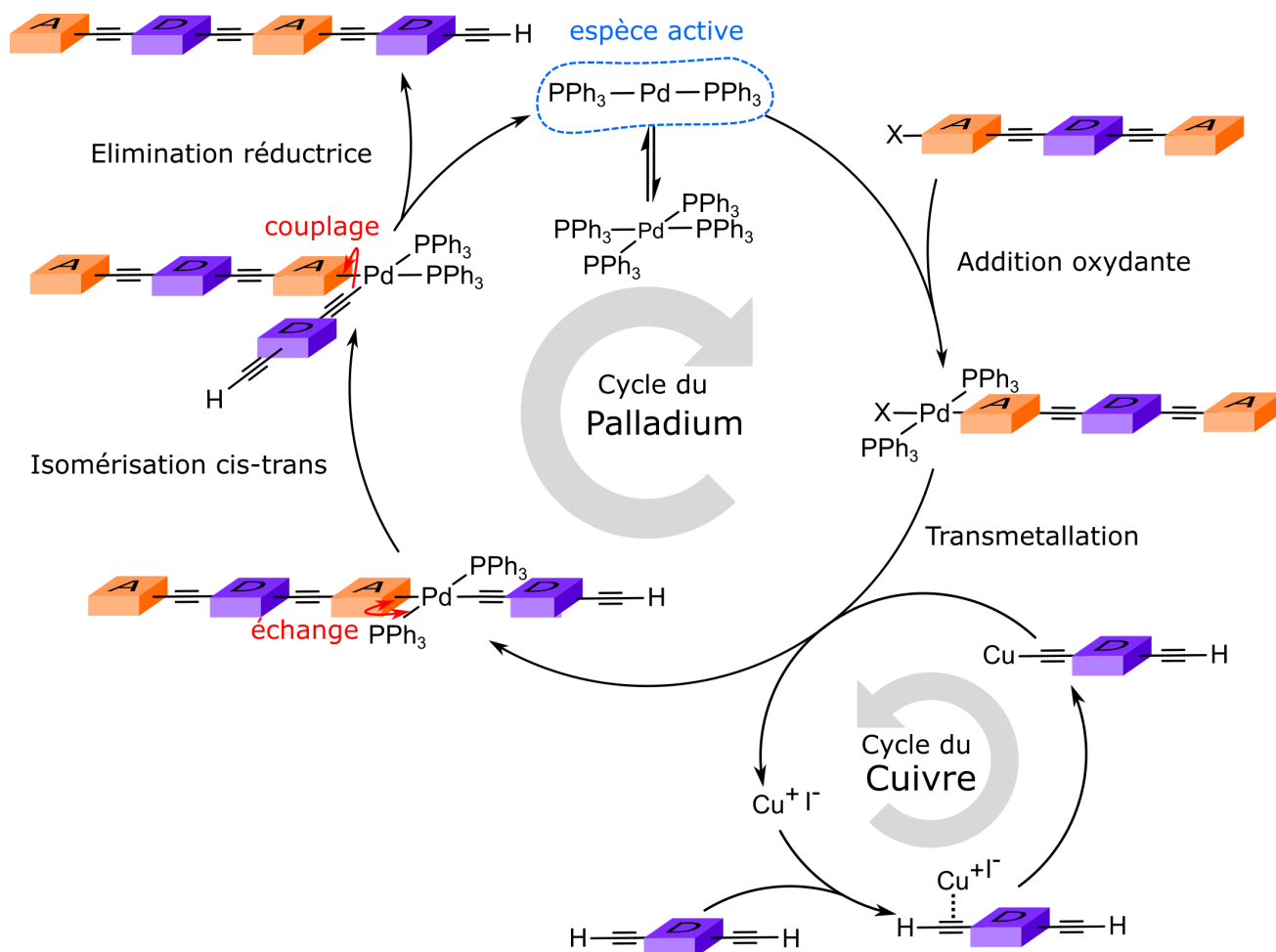
Le couplage de Sonogashira est récurrent au cours de cette thèse. Il est utilisé systématiquement comme dernière étape de couplage avant l'obtention des polymères et des différents colorants rapportés dans ces travaux. Le couplage de Sonogashira est la formation d'une nouvelle liaison entre le carbone d'un groupement ethynyl ( $C\equiv C-H$ ) et le carbone d'un halogénure d'aryle ( $Ar-X$ ) ou  $X$  est un halogène : généralement de l'iode ou du brome. À noter qu'un halogénure d'aryle fait référence à un groupement halogène greffé sur un carbone inclus dans un cycle conjugué : typiquement la plupart des carbones d'un colorant. Cette réaction a été développée en 1975 par Kenkichi Sonogashira,<sup>131</sup> elle est une des plus vieilles réactions de couplage carbone-carbone permettant le maintien d'une conjugaison entre les deux motifs couplés. Cette réaction est utilisée ici pour polymériser des colorants et former ainsi des polymères semi-conducteurs. Les polymères synthétisés ont un arrangement D-A-D-A ou D (*i.e.* **D**onneur d'électrons) est un colorant riche en électrons et A (*i.e.* **A**cccepteur d'électrons) est un colorant attracteur d'électrons. Le donneur est fonctionnalisé par deux fonctions éthynyles ( $D-C\equiv C-H$ ) et l'accepteur est fonctionnalisé par deux fonctions halogénures d'aryle ( $A-X$ ) (Figure 67).



**Figure 67.** Structure type d'un donneur et d'un accepteur préparés pour la synthèse d'un polymère conjugué.

Le couplage de Sonogashira est un couplage complexe, aujourd'hui encore que partiellement compris. Il est constitué de deux cycles catalytiques interdépendants : le cycle du palladium et le cycle du cuivre.

**Le cycle du palladium.** Au cœur de la réaction de Sonogashira se trouve le catalyseur à base de palladium :  $Pd(PPh_3)_4$ . Ce catalyseur est en équilibre avec  $Pd(PPh_3)_2$  (+ 2  $PPh_3$ ) qui est sa forme active. La petite quantité de catalyseur sous cette forme va pouvoir se coupler



**Figure 68.** Cycles du palladium (haut) et du cuivre (bas) d'une polycondensation de Sonogashira.

lors d'une addition oxydante à l'halogénure d'aryle  $\text{A—X}$  (addition oxydante, Figure 68) pour former  $\text{A—Pd—I}$  (les deux  $\text{PPh}_3$  sont implicites par souci de clarté). C'est justement cette étape qui limite la vitesse de la réaction. Sa réactivité est modulée par la nature de l'halogène porté par l'accepteur avec une réactivité qui augmente avec une diminution de l'électronégativité de l'halogène tel que :  $\text{A—I} > \text{A—Br} > \text{A—Cl}$  (rarement employé)  $> \text{A—F}$  (non réactif).<sup>132</sup> Le complexe formé lors de l'addition oxydante est stabilisé par des halogénures d'aryles ayant des HOMOs basses.<sup>133</sup> Les colorants « pauvres en électrons » sont fonctionnalisés sous forme d'halogénures d'aryles (pérylènes bisimides, diketopyrrolopyrroles, bodipys) tandis que les colorants « riches en électrons » le sont avec les groupements éthylnyles (porphyrines). Le fait de ne pas suivre ces indications mène souvent à des systèmes catalytiques non fonctionnels. Par exemple, une porphyrine sous forme d'halogénure d'aryle ne réagira pas si l'halogène est un brome et faiblement si l'halogène est un iode. À l'opposé, un diketopyrrolopyrrole, plus déficient en électrons, réagira



efficacement dans les deux cas.

Passé l'étape critique de l'addition oxydante, l'espèce formée  $A-Pd-I$  peut réagir avec le groupement éthyne, activé par un cuivre, d'un donneur pour former  $A-Pd-C\equiv C-D$  (transmétallation, Figure 68). Après un réarrangement (isomérisation *cis-trans*), une élimination réductrice génère le polymère conjugué. Il est cette fois-ci plus long d'un monomère et est prêt pour un nouveau cycle catalytique. Le couplage recommence avec succès et agrandit le polymère jusqu'à ce que celui devienne trop large pour être soluble dans le solvant de la réaction. Il forme des nanoaggrégats qui empêchent leur accès aux catalyseurs et aux monomères ce qui arrête la polymérisation.

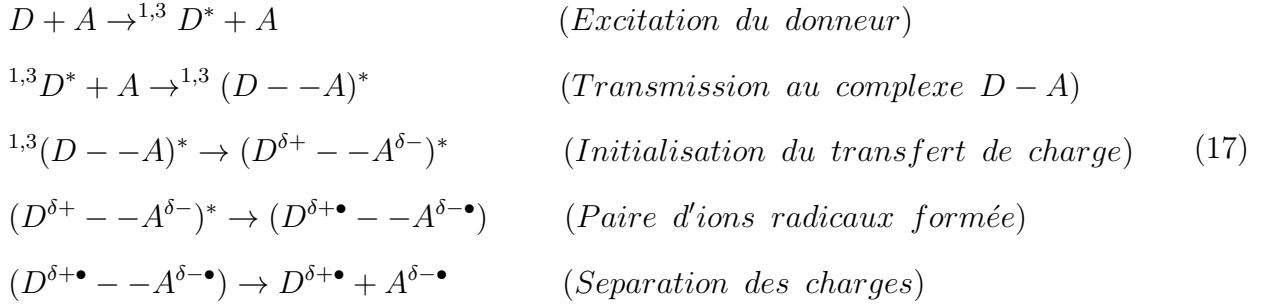
**Le cycle du cuivre.** Le cycle du cuivre est la grande inconnue mécanistique du couplage de Sonogashira. Dans des conditions de Sonogashira, sans le cuivre, la réaction ne fonctionne pas ou est non efficace. L'origine du problème est qu'un alcyne a un  $pK_a \approx 26$  et ne peut être déprotoné par les bases organiques utilisées dans ce type de réaction comme la triéthylamine avec un  $pK_a \approx 11$ . Le cuivre sert de catalyseur. Il change le  $pK_a$  de l'éthyne en le rendant moins riche en électrons et donc, moins apte à recapturer un proton ce qui facilite l'élimination du proton nécessaire au couplage. L'éthyne va donc pouvoir réagir et s'insérer sur le complexe  $A-Pd-I$  pour former  $A-Pd-C\equiv C-D$  tout en régénérant le catalyseur  $CuI$  (Cycle du cuivre, Figure 68).

# Chapitre 2 : Fonctionnement et propriétés physiques d'une cellule solaire organique

## 2.1 Principe de fonctionnement *d'une bulk heterojunction*

Malgré un immense corps de littérature dédié à leur compréhension, le fonctionnement d'une cellule solaire est encore imparfaitement compris. De mauvaise foi, on pourrait résumer la situation par : « on mélange un matériau donneur et un matériau accepteur ensemble et on observe une production d'électricité sous l'effet de la lumière » . La situation n'est pas si dramatique, mais cette phrase résume bien la situation rencontrée dans les systèmes de colorants à l'état condensé. Le problème est, par exemple, le même dans l'étude des systèmes photosynthétiques des antennes collectrices de lumières des photosystèmes I et II, PSI et PSII, les protéines universelles de la photosynthèse. Le problème vient de l'émergence de propriétés photophysiques lorsque les colorants passent d'un état isolé à un état solide où ils sont agencés dans l'espace et interagissent entre eux. Cet arrangement crée un contraste entre des propriétés photophysiques facilement accessibles, et des propriétés photophysiques desquelles on a accès uniquement au produit final : de l'électricité pour une cellule solaire, de l'énergie et des électrons transmis dans les complexes PSI et PSII.

Cet état des lieux explique en partie que la théorie écrite par Heeger et Sacristan en 1992<sup>27</sup> (Equation 17) lors de la création de la première cellule solaire organique de type *bulk heterojunction* n'a jamais vu de changements majeurs. Cette théorie forme le pilier de notre compréhension des interactions entre un matériau dit donneur (D) et un accepteur (A), à l'état singulet (<sup>1</sup>) ou triplet (<sup>3</sup>), qui sont à l'origine la production d'électricité dans les dispositifs solaires organiques.



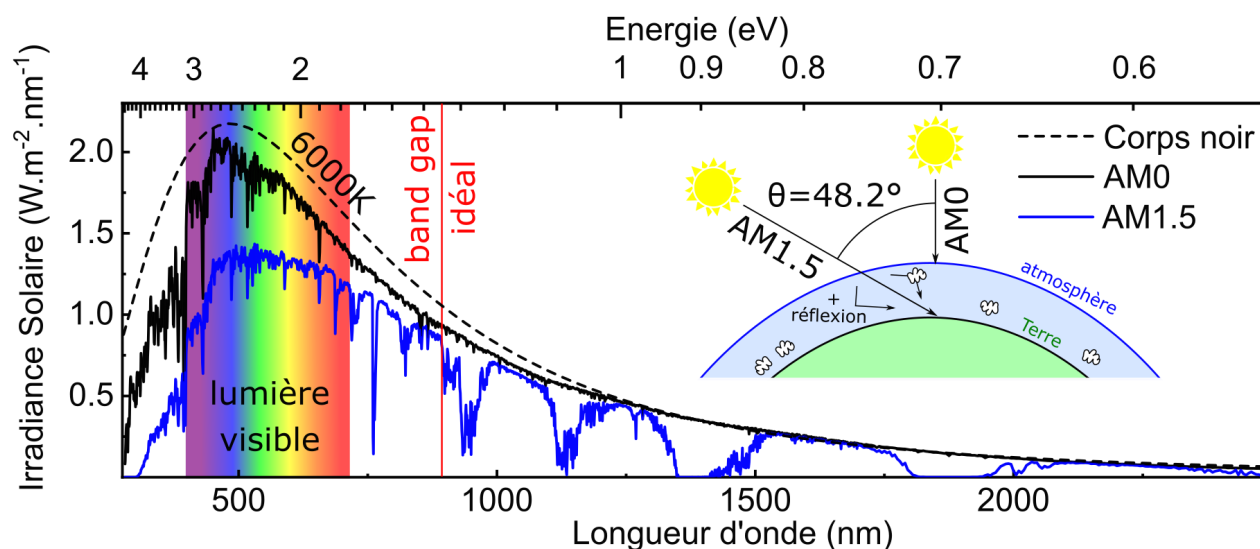
Cette section est consacrée aux bases théoriques du fonctionnement d'une cellule solaire organique. Elle met l'emphasis sur les standards de recherches qui permettent une comparaison des performances des dispositifs d'un laboratoire à l'autre. Finalement, la structure générale des cellules solaires de morphologie *bulk heterojunction* sera détaillée et expliquée. La seconde partie cette section se consacrera aux méthodes de caractérisation physique des cellules solaires qui seront indispensables à la bonne compréhension des résultats présentés dans le chapitre 4.

### 2.1.1 Le soleil et le standard d'illumination AM 1.5

Le soleil est une boule d'hydrogène en fusion nucléaire. La chaleur issue de cette réaction fortement exothermique est expulsée sous forme de photons avec un spectre d'énergie proche de celui d'un corps noir à 5778 K. Cette énergie lumineuse traverse l'espace, puis est absorbée et dispersée par l'atmosphère avant d'atteindre la terre ferme. Son unité de mesure est l'irradiance solaire qui est le flux énergétique ( $\text{J.s}^{-1}$ ) que reçoit une surface  $1 \text{ m}^2$  (Figure 69). Aujourd'hui le spectre d'émission du soleil au sol est standardisé par un organisme, « *the American Society for Testing and Materials* » (ASTM) permettant de comparer les performances des dispositifs solaires quel que soit le laboratoire de recherche qui effectue la mesure avec une même source de lumière.

Plusieurs standards d'illumination co-existent et représentent l'illumination typique d'une position particulière sur Terre. Il faut savoir que dépendamment de notre latitude sur Terre, l'illumination n'est pas la même, car les rayons du soleil doivent passer à travers une plus ou moins grande épaisseur d'atmosphère avant d'atteindre le sol. Par exemple, le standard d'illumination AM 0 représente l'illumination qui arrive sur Terre avant que la lumière pénètre l'atmosphère

(Schéma, Figure 69). Le standard d'illumination AM 1 représente l'illumination qu'on peut avoir lorsque les rayons du soleil ont traversé une épaisseur de 1 atmosphère. Il simule typiquement l'illumination qu'on peut recevoir au niveau de l'équateur. Enfin, le standard AM 1.5 représente l'illumination reçue après avoir traversé 1,5 atmosphère et est le standard universellement utilisé dans les rapports scientifiques et utilisée pour le calcul de rendement de cellules solaires rapporté dans la littérature scientifique. La latitude résultante correspond à l'illumination de pays industrialisés comme les États-Unis, l'Europe, la Chine, etc. Les standards AM 2 et AM 3 représentent eux une illumination du soleil atténuée de 2 ou 3 atmosphères et correspondent à des applications de panneaux solaires pour des pays nordiques.

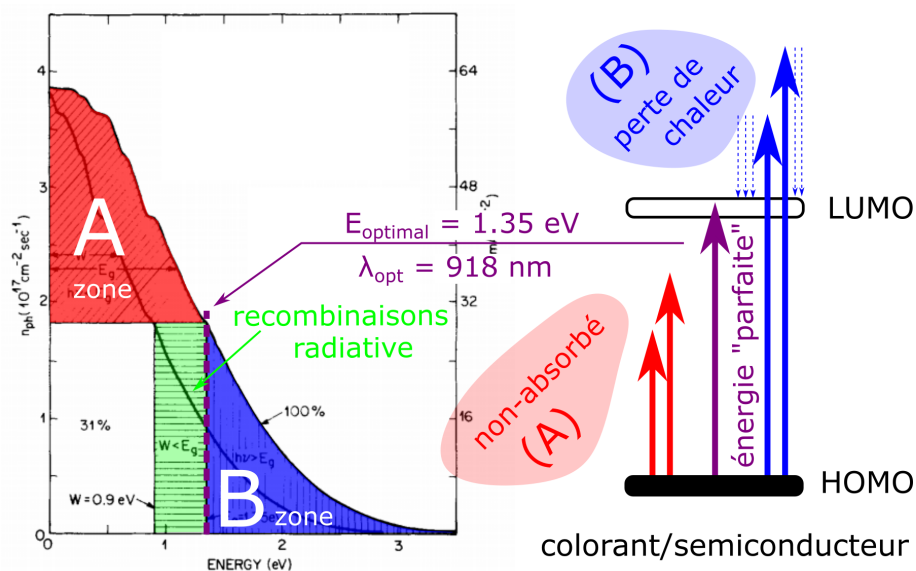


**Figure 69.** Irradiance solaire simulée d'un corps noir à 6000 K, des standards ASTM AM 0 et ASTM AM 1.5 (lumière directe + dispersée). Sources des données ASTM : site NREL.

### 2.1.2 Le rendement théorique maximum

**La limite de Shockley et Quiesser.** Tous les photons d'un spectre solaire ne pourront jamais être absorbés par un seul et unique semi-conducteur. Ce fait est encre profondément au cœur des limitations de la conversion de l'énergie solaire aussi bien pour nous avec les dispositifs solaires que pour les plantes qui exploitent la photosynthèse (*i.e.* limite à bien différencier du rendement quantique photon  $\rightarrow$  électrons, pour lequel les plantes font office de bon élève). Cette limite est une conséquence photophysique de la règle de Kasha : cette règle dit qu'expérimentalement on observe que l'émission d'un exciton d'état d'énergie supérieur  $S_2$ ,  $S_3$ , ... etc. se fait toujours de

l'état  $S_1$ . Ceci est dû au fait que la désactivation non-radiative de ces états vers l'état  $S_1$  est plus rapide que n'importe quel autre mécanisme compétitif (de l'ordre de la  $\sim fs$ ). La bande interdite ( $E_{bandGap} = E_{S_1} - E_{S_0}$ ) est le paramètre qui détermine le maximum d'énergie qui est extractible d'un spectre solaire. Il faut se rappeler que le spectre solaire est constitué d'une population de photons d'énergie distribuée de l'infrarouge lointain aux UVs (tirets noirs, Figure 69). Selon la règle de Kasha, les photons qui ont une énergie au-dessus de la bande interdite (flèches bleues, Figure 70) sont absorbés, mais relaxent de manière ultrarapide jusqu'au niveau  $S_1$ , jusqu'à la LUMO et dispersent une partie de leur énergie sous forme de chaleur. Les photons ayant l'énergie de la bande interdite sont le cas idéal : 0 perte d'énergie (flèche violette)! Les photons en dessous de la bande interdite ne sont tout simplement pas absorbés par le semi-conducteur (flèches rouges).



**Figure 70.** Graphique représentation une augmentation du nombre de photons pouvant être absorbés par une cellule solaire par la bande interdite décroissante du semi-conducteur utilisé. Image modifiée de la littérature.<sup>74</sup>

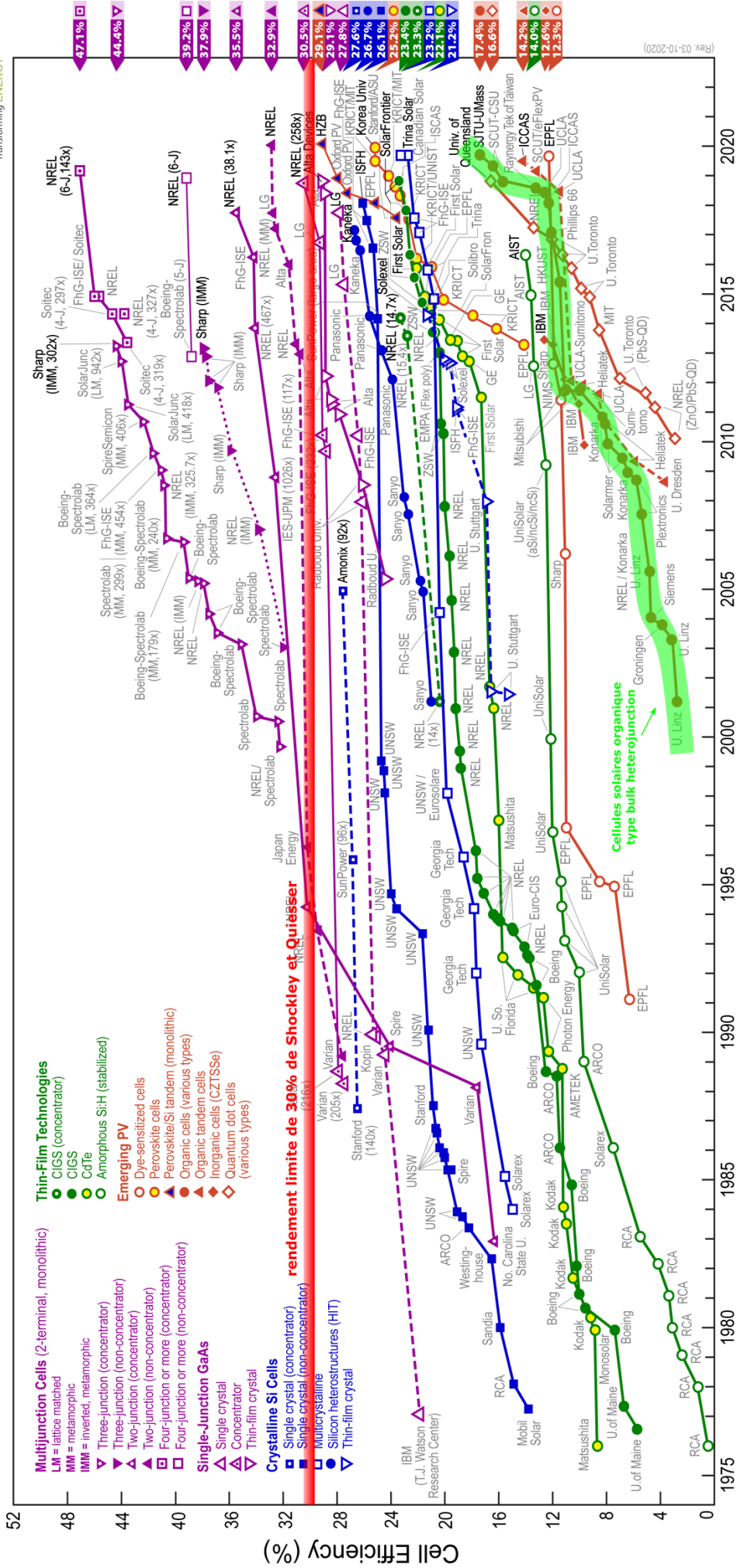
Un compromis est nécessaire lequel a été évalué en 1960 par Shockley et Quieser.<sup>134</sup> Ils montrent que pour une illumination provenant d'un corps noir à une température de 6000 K (tirets noirs, Figure 69) sur une cellule solaire à 300 K ayant une bande interdite de 1,1 eV, un rendement énergétique maximum de 30% peut être atteint. La Figure 70 montre le nombre de photons qui peuvent être absorbés par une bande interdite donnée qui a été calculé par Henry *et al.*<sup>74</sup> 20 ans plus tard dans des conditions standardisées. Si l'énergie d'un photon dépasse l'énergie de la bande

interdite (Zone B) l'excès d'énergie va thermaliser. Si l'énergie du photon est inférieure à l'énergie de la bande interdite (Zone A), le photon ne sera même pas absorbé et l'énergie sera perdue. Combinés aux recombinaisons radiatives intrinsèques au semi-conducteur, la bande interdite optimale pour une cellule solaire imaginaire à un semi-conducteur est de 1,35 eV correspondant à une absorption de toutes les longueurs d'onde au-dessus de 918 nm (bande interdite idéale, Figure 69). Cette bande interdite correspond à un spectre absorbant la totalité de la lumière visible plus une partie du proche infrarouge.

**Les principaux acteurs.** Deux principales technologies se partagent la recherche sur le photovoltaïque : les semi-conducteurs inorganiques (à base de silicium, d'arséniure de gallium) et les technologies émergentes. Les cellules solaires dites conventionnelles à base de silicium ont le monopole commercial. Elles se catégorisent en cellule à base de silicium mono- et polycristallin avec des rendements respectifs atteignant 26,1% et 23,1% de PCE (bleu, Figure 71). Avec plus de 50 ans de recherche sur cette technologie, celle-ci est désormais mature et approche de ses limites « définitives » de rendements ce qui la positionne juste en dessous de la limite de Shockley et Quieser (ligne brisée en rouge, Figure 71).

Les travaux présentés dans cette thèse se situent dans la catégorie des technologies émergentes. C'est une technologie récente ( $\sim 2000$ ) qui a le potentiel d'atteindre la limite de Shockley et Quieser, mais qui nécessite encore de la recherche pour exprimer pleinement son potentiel. Dans les technologies émergentes, le domaine est mené par les toutes nouvelles cellules à pérovskite ( $\sim 2010$ ) qui ont un record homologué de 25,2%. Ce nouvel arrivé au futur prometteur est actuellement cantonné à la recherche en laboratoire dû aux multiples problèmes de stabilities qu'elle rencontre : hydrolyse de la couche active en présence d'eau,<sup>135</sup> décomposition à la chaleur (dès 85°C),<sup>136</sup> de champs électriques ou d'expositions aux ultraviolets.<sup>137</sup> Ce qui laisse comme technologie émergente actuellement exploitable, les cellules solaires à points quantiques avec un record de 16,6% et les cellules solaires organiques à *bulk heterojunction* avec un record à 17,4% (évolution de la lignée en vert, Figure 71). Il faut souligner que tous les records au-dessus de la limite de Shockley et Quieser (violet, Figure 71) sont des cellules multijonctions qui utilisent plusieurs bandes interdites et ne sont pas soumises aux limitations de  $\sim 30\%$ . Elles peuvent atteindre une limite théorique de 72% sous une concentration solaire de « 1000 soleils ».<sup>74</sup> Leurs complexités les rends pour le moment inabordables pour des applications commerciales.

## Best Research-Cell Efficiencies



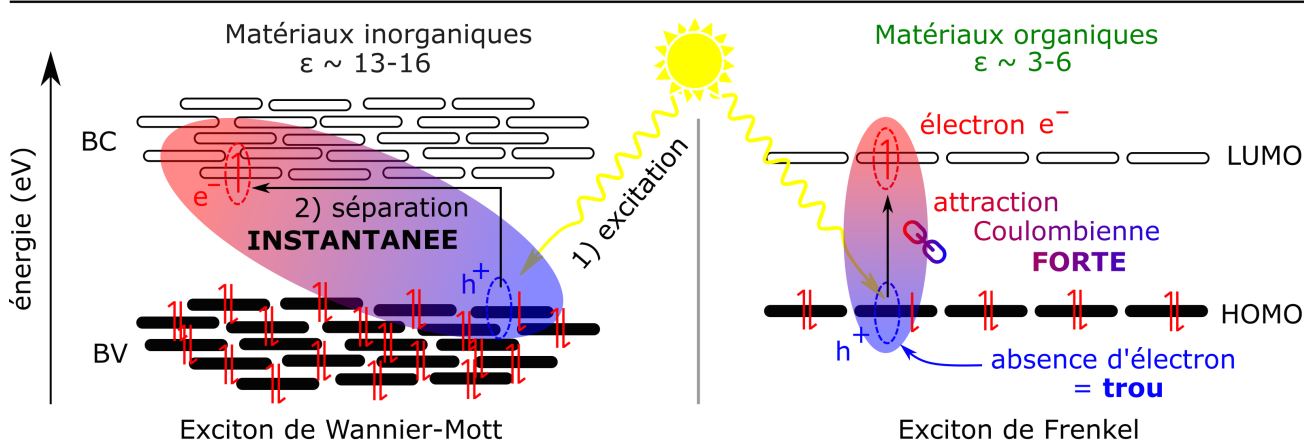
**Figure 71.** Évolution des meilleurs rendements homologués au fil des ans par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). Sources : site NREL, graphique actualisé 2020.

### 2.1.3 La naissance d'un exciton

L'absorption d'un photon donne un exciton. Il est le « carburant » qui fait fonctionner toutes les cellules solaires. Cette quasi-particule peut être un exciton singulet (état  $S_1$ ) ou un exciton triplet (état  $T_1$ ). Selon la nature du semi-conducteur, deux types d'excitons peuvent être formés :

- **Les excitons de Wannier-Mott.** Ils sont caractéristiques des matériaux inorganiques. La forte permittivité électrique ( $\epsilon_r \sim 13-16$ )<sup>138</sup> de l'inorganique masque efficacement la charge positive de la négative de l'exciton. Leur distance moyenne électron-trou est de l'ordre de  $\sim 100 \text{ \AA}$ ,<sup>139</sup> et leur faible énergie de liaison de  $\sim 0,01 \text{ eV}$  en font des charges séparées quasiment instantanément (Figure 72).
- **Les excitons de Frenkel.** Ils sont trouvés dans les matériaux organiques. La faible permittivité électrique ( $\epsilon_r \sim 3-6$ )<sup>138</sup> de l'organique donne une interaction Coulombienne forte entre l'électron et le trou. La distance moyenne électron-trou est de  $< 5 \text{ \AA}$ <sup>139</sup> avec une forte énergie de liaison de  $\sim 0.1-1 \text{ eV}$ <sup>139,140</sup> bien supérieure à l'énergie thermique à température ambiante  $k_b T \approx 0,025 \text{ eV}$  (Figure 72). Ce type d'excitons se comporte en quasi-particules sans charges et capable de diffusion.

Perspective énergétique



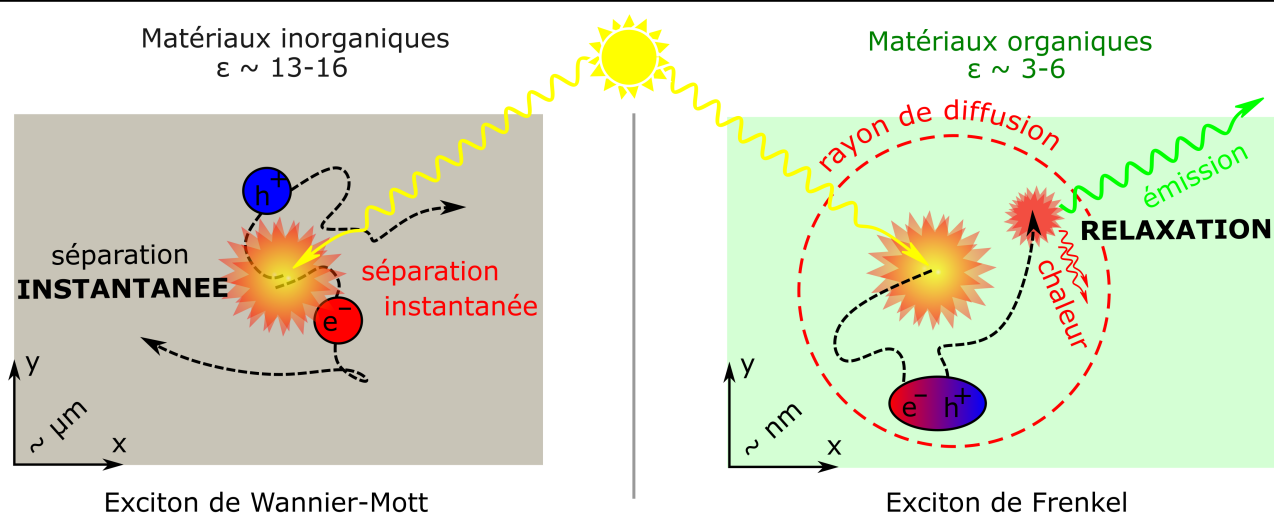
**Figure 72.** Niveaux d'énergies d'un exciton de Wannier-Mott dans un semi-conducteur inorganique (ex : le silicium) et dans un semi-conducteur organique (ex : du poly-3-hexythiophene). *BC : bande de conduction ; BV : bande de valence.*



## 2.1.4 La migration de l'exciton

Les cellules solaires organiques sont faites de matières organiques. Le terme organique est ici important car comparé aux cellules solaires inorganiques, elles ont un nouveau problème : la séparation d'un exciton en électron et en trou. Les cellules solaires inorganiques grâce à leur forte permittivité électrique peuvent les séparer pratiquement instantanément (cadre gauche, Figure 73). Au lieu de ça, les cellules solaires organiques forment un exciton de Frenkel, un électron et un trou fortement liés par une interaction Coulombienne. Cet exciton va pouvoir migrer sur de courtes distances dans un rayon qu'on appelle *rayon de diffusion d'un exciton*. Il va finalement se désexciter par recombinaison et son énergie sera « perdue ». Cette relaxation peut être faite soit de manière radiative par émission d'un photon, soit non-radiative par dispersion de son énergie sous forme de vibrations donc, sous forme de chaleur dans le milieu (cadre droit, Figure 73). Dans les deux cas, le photon absorbé ne pourra jamais être transformé en électricité.

Perspective temporelle et spatiale



**Figure 73.** Diffusion d'un exciton de Wannier-Mott dans un semi-conducteur inorganique (Ex : le silicium) et diffusion d'un exciton de Frenkel dans un semi-conducteur organique (Ex : du poly-3-hexyothiophene).

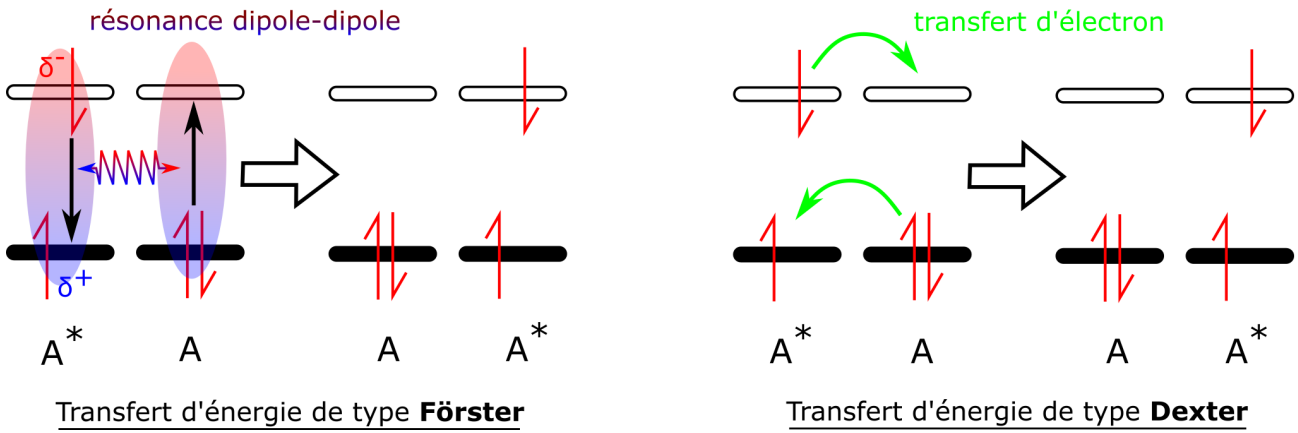
Le rayon de diffusion d'un exciton avant recombinaison est défini par  $L_D = \sqrt{2ZD\tau}$  où  $Z$  un paramètre dimensionnel égale à 1, 2 ou 3 pour des diffusions respectivement mono-, bi- et tridimensionnelles,  $D$  est le coefficient de diffusion, et  $\tau$  est la durée de vie moyenne de l'exciton. La diffusion d'un exciton dans l'espace est la somme d'une grande quantité de « petits sauts » de l'état excité de groupe en groupe de colorants. Ces petits sauts sont des transferts d'énergie d'une molécule excitée ( $A^*$ ) à une non-excitée ( $A$ ). Cet échange d'énergie peut se faire par

deux colorants en contact selon un *transfert d'énergie de type Dexter* ou entre deux colorants à distance par un *transfert d'énergie de type Förster*. Le transfert d'énergie à distance se fait par la résonance entre les moments de transitions dipolaires de deux colorants (Förster, Figure 74). Le taux de transfert d'énergie appelé  $k_{\text{Förster}}$  est défini par l'équation 18 :<sup>141</sup>

$$k_{\text{Förster}}(d) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{d} \right)^6 \quad (18)$$

$$\text{avec } R_0^6 = \frac{9\eta_{PL}\kappa^2}{128\pi^5 n^4} \int \lambda^4 F_D(\lambda) \sigma_a(\lambda) d\lambda$$

#### Migration d'un exciton



**Figure 74.** Migration d'un exciton suivant un mécanisme de transfert d'énergie de types Dexter (gauche) et Förster (droite).

Où  $\tau$  est le temps de vie de l'exciton,  $d$  la distance centre-à-centre entre les deux colorants se transférant l'énergie,  $\eta_{PL}$  le rendement quantique de luminescence,  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $\lambda$  la longueur d'onde associée à la bande interdite des colorants,  $F_D(\lambda)$  l'émission (fluorescence) du donneur normalisé et  $\sigma_a$  la section efficace d'absorption de l'accepteur. Les deux paramètres qui contrôlent les conditions d'applications d'un transfert d'énergie à distance :

- **Le facteur  $\kappa^2$ .** C'est un facteur d'orientation allant de 0 à 4 et maximum lorsque les deux moments de transitions dipolaires sont colinéaires, égale à  $\sim 0,66$  pour des colorants dispersés de manière aléatoire dans un solide et supérieur pour des solides cristallins.<sup>142</sup> Le transfert d'énergie de type Förster est une interaction dipôle-dipôle similaire à l'interaction lumière-matière lors de l'absorption. Toutefois, le dipôle oscillant que représentait le champ électrique de la lumière est maintenant remplacé par le dipôle oscillant du colorant excité.

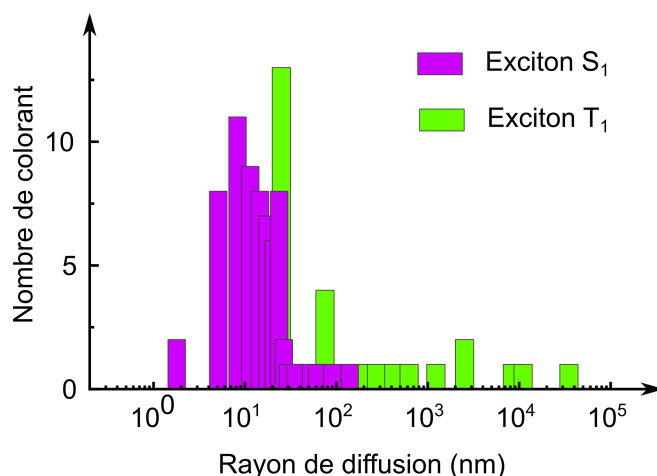
- **La dépendance en distance d entre les deux colorants.** Le taux de transfert d'énergie  $k_{\text{Förster}} \propto \frac{1}{d^6}$ . Ce type de transfert d'énergie est un transfert de longue distance avec une longueur moyenne entre deux colorants de  $\sim 1-10$  nm.<sup>111</sup> Parce que c'est un transfert d'énergie de type dipôle-dipole, les deux transitions doivent être permises. Parce que pour les transitions  $S_0 \rightarrow T_1$  sont interdites, seule la migration des excitons  $S_1$  est efficace par ce type de transfert d'énergie. La migration des excitons  $T_1$  est aussi possible mais moins efficaces dû au faible epsilon de la transition électronique  $S_0 \rightarrow T_1$ .

Le transfert d'énergie de type Dexter se fait, lui, par contact. Il s'agit d'un échange d'électrons « synchronisé »  $\text{LUMO}_{\text{donneur}} \rightarrow \text{LUMO}_{\text{accepteur}}$  et  $\text{HOMO}_{\text{accepteur}} \rightarrow \text{HOMO}_{\text{donneur}}$  (Figure 74) tunnel. À noter que le double transfert d'électrons de type Dexter se fait avec conservation de spin. Donc la propagation des deux types d'excitons :  $S_1$  et  $T_1$  est possible par contacts orbitaux. Le transfert d'énergie  $k_{\text{Dexter}}$  est défini par l'équation 19 :<sup>143</sup>

$$k_{\text{Dexter}}(d) = K J \exp\left(-\frac{2d}{L}\right) \quad (19)$$

Où K est un facteur expérimental, J est le recouvrement spectral de l'émission du donneur sur l'absorption de l'accepteur tous deux normalisés, L la somme des rayons de Van der Waals et on retrouve le même paramètre de distance, d qui ici aussi est la distance entre le donneur et l'accepteur. Cette fois-ci  $k_{\text{Dexter}} \propto \exp(-2d)$ . L'efficacité du transfert est beaucoup plus dépendante du facteur de distance. Ce transfert d'énergie se fait exclusivement par recouvrement orbitaire entre les deux colorants et demande typiquement une distance de 0.1 - 1 nm<sup>111</sup> pour être efficace. Finalement la migration des excitons dans la couche active n'est jamais définie par un seul de ces deux mécanismes, mais plutôt par la combinaison linéaire de ces deux mécanismes  $k_{\text{migration}} = A \times k_{\text{Forster}} + B \times k_{\text{Dexter}}$  avec A et B deux facteurs de proportionnalité tels qu'  $A + B = 1$ .<sup>144</sup>

Ces mécanismes de transfert d'énergie permettent aux excitons de migrer au sein des couches photoactives des cellules solaires organiques. La Figure 75 est un aperçu des valeurs de diffusion d'excitons singulets et triplets rapportés dans la littérature. Le rayon moyen de diffusion est de l'ordre de 1-100 nm avec une moyenne de  $\sim 11$  nm pour des excitons  $S_1$  (rose, Figure 75). Il est de l'ordre de 100-40 000 nm pour les excitons  $T_1$  avec une moyenne de  $\sim 2300$  nm (vert, Figure 75). Cette plus efficace diffusion des excitons  $T_1$  est dû à leur transition  $T_1 \rightarrow S_0$



**Figure 75.** Nombre de colorants rapportant des longueurs de diffusion d’excitons singulet ( $S_1$ ) ou triplet ( $T_1$ ) en nm dans des phases pures polycristallines ou amorphes. Valeurs rapportées en 2015 dans la review de Mikhnenko *et al.*<sup>145</sup>

interdite qui leur donne une plus longue durée de vie. Donc indirectement plus de « temps » pour diffuser (mais avec une vitesse plus petite). Les valeurs obtenues proviennent d’un large éventail de méthodologies analytiques (5-10 méthodes) appliquées à des morphologies aussi différentes (cristalline, polycristalline, amorphe). La détermination de chaque valeur laisse une incertitude majeure quant à la valeur réelle de diffusion pour chaque type de molécule. Ces valeurs mettent néanmoins en avant une distance de  $\sim 11$  nm comme repère pour la diffusion de la majorité des excitons (les excitons  $S_1$ ) dans les couches actives des cellules solaires organiques.

### 2.1.5 Briser un exciton

Comparé aux cellules inorganiques à base silicium, les cellules organiques rencontrent un nouveau problème : l’exciton de Frenkel à l’état brut est inutile pour la production d’électricité. Pour l’exploiter correctement, il faut briser l’interaction Coulombienne qui existe entre l’électron et le trou. Une action qui requiert de l’énergie.

La stratégie universelle pour briser un exciton est de mélanger ensemble deux semi-conducteurs organiques, un dit *donneur* et l’autre, dit *accepteur*. Un matériau est dit donneur (D, Figure 76) lorsque sa HOMO et sa LUMO sont hautes en énergie, car il peut facilement donner un de ses électrons à un matériau ayant ses orbitales frontières plus basses en énergie. Un matériau est dit accepteur (A, Figure 76) lorsque sa HOMO et sa LUMO sont plus basses en énergie, car il peut

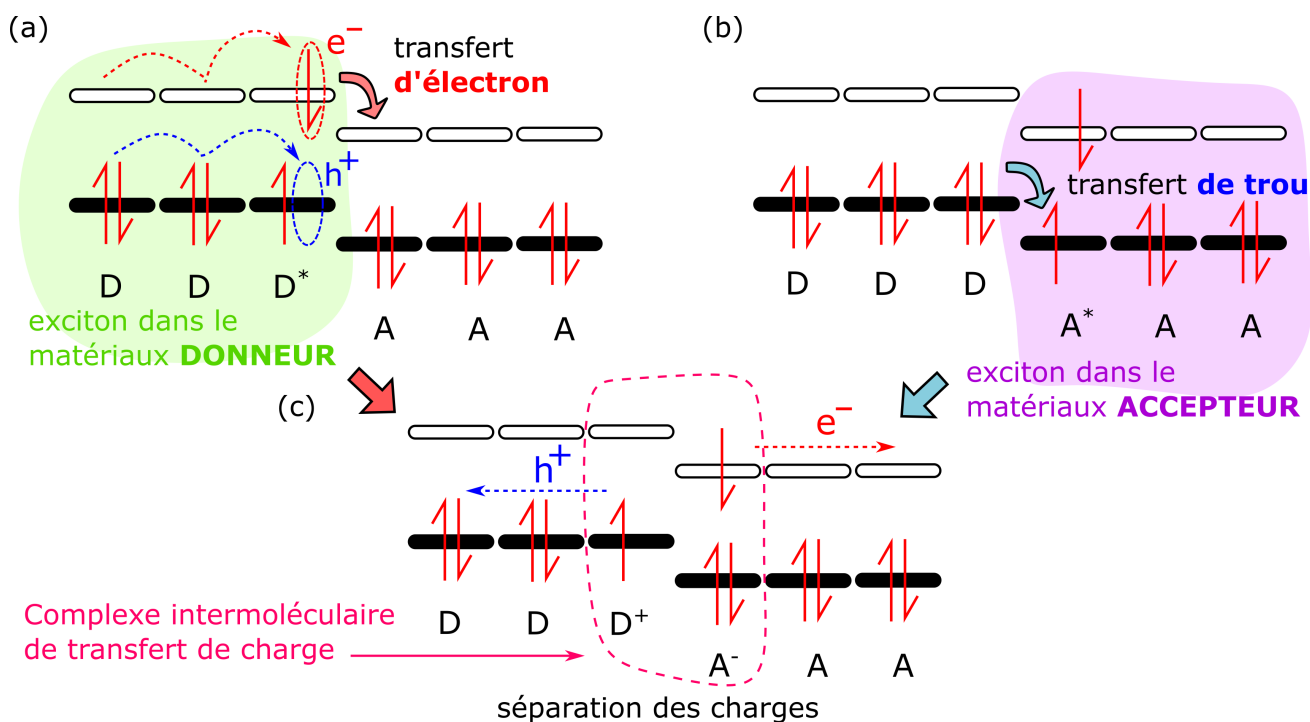
facilement accepter un électron par un matériau possédant des orbitales frontières plus hautes en énergie. Lorsque ces deux matériaux sont mélangés, deux types d'extractions d'électrons/trous peuvent se présenter :

- **Un transfert d'électron.** La premier cas est si l'exciton ( $D^*$ ) est formé dans le matériau donneur (Figure 76a). Il va migrer jusqu'à, éventuellement, arriver à une *interface donneur-accepteur*. À cette interface, il peut maintenant transférer son électron de sa LUMO vers la LUMO de l'accepteur. Ce transfert est énergétiquement favorable, car la LUMO du donneur est plus haute que la LUMO de l'accepteur.
- **Un transfert de trou.** Dans le second cas, l'exciton ( $A^*$ ) est formé dans le matériau accepteur (Figure 76b). Il va également migrer jusqu'à rencontrer l'interface donneur-accepteur. Il va alors pouvoir transférer le trou de sa HOMO vers la HOMO du donneur. Ce transfert est aussi énergétiquement favorable, car la HOMO de l'accepteur est plus basse que celle du donneur.

Le transfert d'électron permet de produire un accepteur portant un électron et un donneur portant un trou (Figure 76c). L'ensemble du donneur collé à l'accepteur forme que l'on appelle un *complexe intermoléculaire de transfert de charge*. L'état photophysique associé à ce complexe est appelé état de transfert de charge, *état CT*. L'électron et le trou se séparent ensuite pour donner un état de charge séparée, *état CS*. Les charges sont finalement collectées aux électrodes et produisent de l'électricité.

### 2.1.6 La morphologie *bulk heterojunction*

L'absorption maximum d'un colorant est de  $10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . À cette absorptivité, il faut 40 nm d'épaisseur pour absorber  $\sim 55\%$  de la lumière.<sup>146</sup> Comme la plupart des semi-conducteurs organiques n'ont pas une aussi bonne absorptivité de 350 à 900 nm, les cellules solaires fonctionnelles ont généralement une épaisseur de couche active de 100-150 nm. Une épaisseur relativement large devant la diffusion moyenne d'un exciton de  $\sim 11$  nm rapportés dans la section précédente. Si l'exciton n'a pas les moyens d'atteindre une interface, on peut l'approcher de l'interface. C'est de cette stratégie qu'est née la morphologie de *bulk heterojunction*. Cette morphologie, où les couches de donneurs et d'accepteurs sont interpénétrées, maximise la « concentration » d'inter-

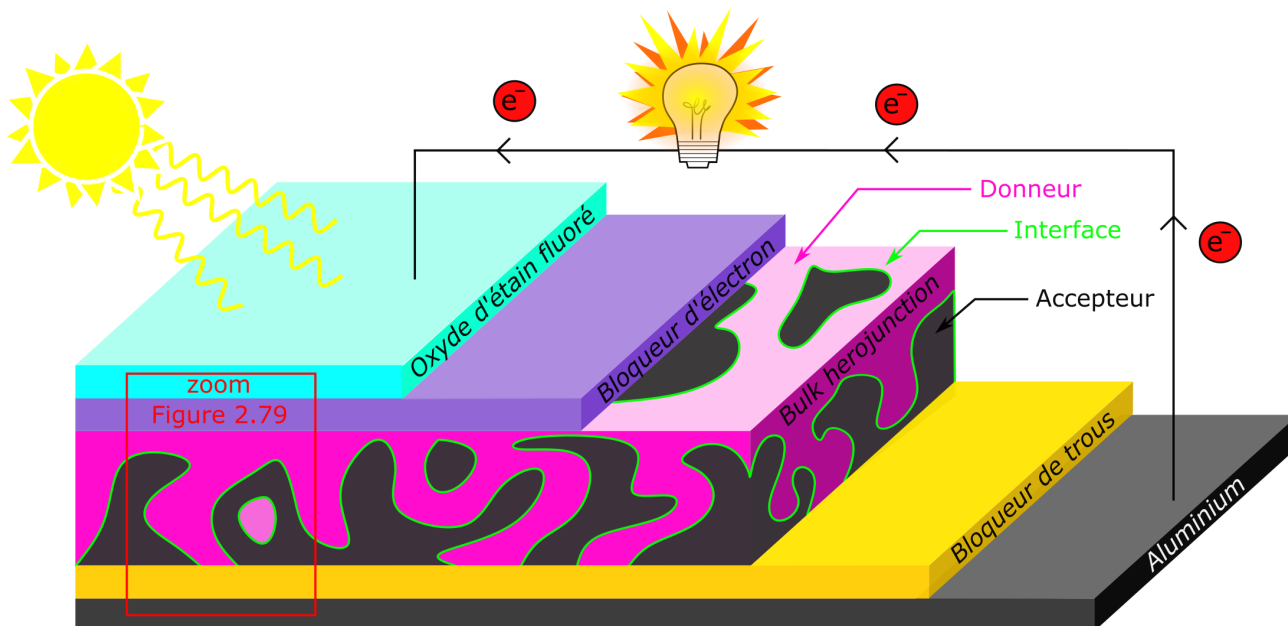


**Figure 76.** Schéma représentant la séparation de l'électron du trou d'un exciton entre un donneur (D) et un accepteur (A) selon deux mécanismes. (a) Un mécanisme de transfert d'électron lorsque l'exciton est formé dans le matériau donneur (D\*). (b) Un mécanisme de transfert de trou lorsque l'exciton est formé dans le matériau accepteur (A\*). (c) Ces deux mécanismes donnent lieu à une séparation de charge. Les flèches pointillées rouges et bleues représentent la migration de l'exciton avant d'arriver à l'interface.

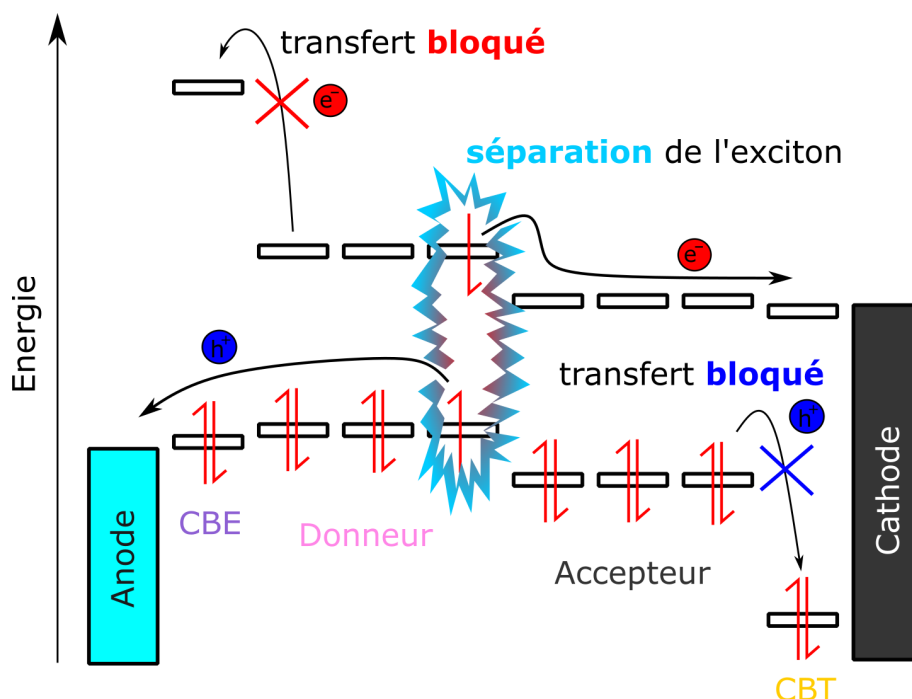
faces dans la couche active. Ainsi, cette morphologie maximise les chances pour tout exciton de pouvoir atteindre une interface et participer à la production d'électricité.

Typiquement, une cellule solaire organique adopte une architecture de 5 couches :

- **Une anode transparente** (couche bleue dans la Figure 77; matériau type : de l'oxyde d'étain fluoré (FTO) ou de l'oxyde d'indium d'étain(ITO)). Cette couche a le double rôle de collecter les trous ( $h^+$ ) et de laisser passer la lumière. Son niveau de Fermi est aligné avec la HOMO de la molécule/du polymère donneur de la couche active.
- **Une couche bloqueuse d'électrons (CBE)** (couche violette dans la Figure 77; matériau type : le double inomère PEDOT-PSS, poly(3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate). Cette couche a pour fonction de laisser passer les trous, mais d'empêcher les électrons de passer. Elle possède une HOMO alignée avec l'anode transparente, mais une LUMO trop haute en énergie pour que des électrons de la couche active puissent lui être



**Figure 77.** Structure d'une cellule solaire organique de type *bulk heterojunction*. De haut en bas : l'anode d'oxyde d'étain fluoré, la couche bloqueuse d'électrons, la couche active de matériaux donneurs et accepteurs interpénétrés avec une morphologie *bulk heterojunction*, la couche bloqueuse de trou et la cathode d'aluminium.



**Figure 78.** Alignements des orbitales frontières des différents matériaux d'une *bulk heterojunction*. CBE : couche bloqueuse d'électrons ; CBT : couche bloqueuse de trous.

transférés de la couche active ((Figure 78).

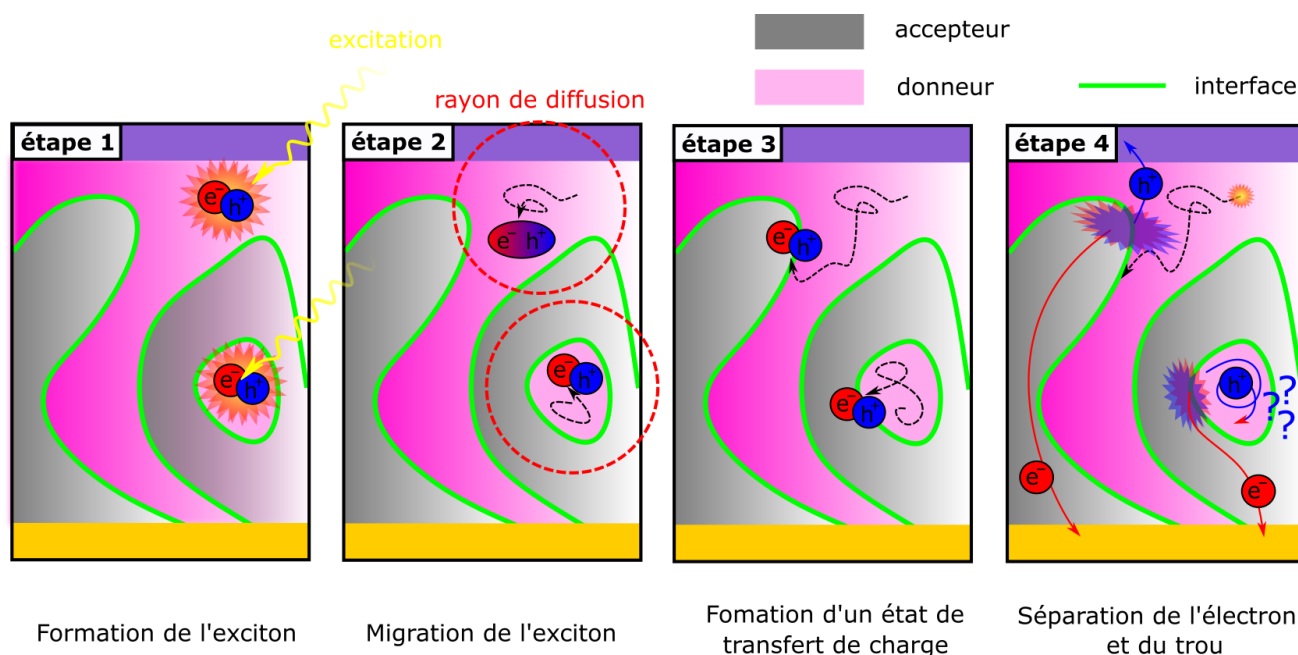
- **La couche active** (couche rose/noire dans la Figure 77). C'est elle qui absorbe la lumière

puis la converti en électrons et en trous qui produiront le travail électrique du dispositif solaire. Cette couche est constituée de deux molécules/polymères différents : *un donneur d'électrons* qui a des niveaux électroniques (HOMO et LUMO) hauts en énergies et *un accepteur d'électrons* qui a des niveaux électroniques bas en énergie. Ces deux couches sont interpénétrées l'une dans l'autre dans une morphologie spéciale appelée *bulk heterojunction*. La différence d'énergie entre les HOMO et LUMO à l'interface des deux est la source d'énergie permettant à l'électron et au trou de surmonter leurs interactions Coulombienne qui les lie (Figure 78).

- **Une couche bloqueuse de trous (CBT)** (couche jaune dans la Figure 77; matériau type : un dérivé du polyfluorène (PFN), du bathocuproïne (BCP) ou du trioxyde de molybdène). Cette couche a pour fonction de laisser passer les électrons et de bloquer les trous. Elle possède une LUMO alignée avec l'anode, mais une HOMO trop basse en énergie pour pouvoir accepter les trous de la couche active (Figure 78).
- **Une cathode métallique** (couche noire dans la Figure 77; matériau type : aluminium, argent). Cette couche a pour rôle de collecter les électrons produits par la couche active. Son niveau de Fermi est aligné avec la LUMO de la molécule/du polymère accepteur de la couche active.

Ce type de morphologie se fabrique par évaporation rapide d'une solution contenant le donneur et l'accepteur. Typiquement par la méthode de la tournette à vitesse de rotation programmée (*i.e.* spincoating) pour de petites surfaces en laboratoire. Lors de l'évaporation, une séparation rapide des deux phases, respectivement donneuse et acceptrice forme, cette morphologie interpénétrée. Grâce à cette structure interne, chaque exciton formé par l'absorption d'un photon dans la couche active (étape 1, Figure 79) va pouvoir migrer dans son rayon de diffusion moyen de  $\sim 11$  nm (étape 2, Figure 79) jusqu'à atteindre une interface et séparer son couple électron/trou assisté par un complexe de transfert de charge intermoléculaire (étape 3, Figure 79). L'électron ( $e^-$ ) et le trou ( $h^+$ ) fraîchement séparés peuvent alors migrer dans leurs couches (respectivement acceptrice et donneuse) pour atteindre leurs électrodes (respectivement cathode et anode) (étape 4, Figure 79) et ensuite produire le travail électrique demandé au dispositif solaire. Cette morphologie est aussi imparfaite, car elle découle d'un procédé non contrôlé ou se trouvent des zones de donneurs/accepteurs isolés dans des couches actives d'accepteurs/donneurs. Dans la Figure 79, le



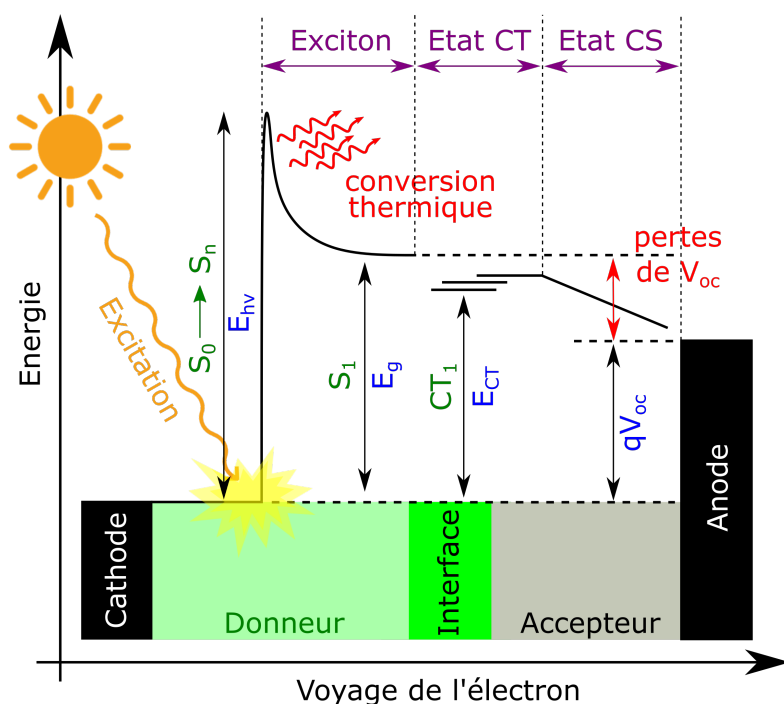


**Figure 79.** Schéma représentant les quatre étapes du cycle de vie d'un exciton formé soit dans une section efficace ou soit dans une section morte d'un dispositif solaire organique possédant une morphologie de type *bulk heterojunction*.

second exciton qui a été malencontreusement formé dans l'îlot de donneurs atteint une interface. Son électron peut être extrait, mais son trou ne sera jamais capable de migrer dans l'accepteur. Cette zone sera une origine de perte d'énergie pour cette cellule. En effet, ne pouvant être extrait, l'exciton formé se recombine ce qui diminue le débit d'électron sortant à court-circuit ( $J_{sc}$ ), le potentiel électrique moyen des électrons à courant nul ( $V_{oc}$ ), et donc diminue le rendement du dispositif solaire (PCE).

### 2.1.7 Perspective énergétique de la conversion de l'énergie solaire

Le point de vue des niveaux énergétiques sur le comportement d'une cellule permet de faire un bilan énergétique d'une cellule en fonctionnement. La Figure 80 représente l'énergie d'un électron durant un voyage hypothétique d'une électrode à l'autre. Il faut préciser qu'ici, l'exciton est formé dans la couche donneuse par souci de clarté, mais qu'il peut tout aussi bien être formé dans la couche acceptrice. Le voyage de l'électron commence dans la couche donneuse lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse d'un photon d'énergie  $E_{h\nu}$  qui va le propulser dans une orbitale vacante de plus haute énergie. L'exciton formé,  $S_1, S_2, \dots, S_n$ , va pouvoir d'après la loi de Kasha relaxer vers un niveau d'énergie plus bas à l'état  $S_1$  d'énergie  $E_g$  (échelle de la centaine de



**Figure 80.** Schéma représentant la perspective énergétique du fonctionnement d'une cellule solaire allant de la formation d'un exciton  $S_1$  à la séparation des charges et production d'un courant électrique avec une différence de potentiel  $qV_{oc}$  équivalent à la différence de niveau d'énergie de Fermi entre l'anode et la cathode.

femtoseconde). Cette énergie correspond à la bande interdite du donneur,  $E_g$ . Il va au passage se libérer d'une partie de son excès d'énergie sous forme de chaleur (conversion thermique, Figure 80), de quanta d'énergie vibrationnelle transmis à son environnement proche. L'exciton  $S_1$  va ensuite migrer dans la couche donneuse jusqu'à atteindre le site du complexe intermoléculaire de transfert de charge qui constitue l'interface (vert fluo, Figure 80). Il est alors transmis à l'état de transfert de charge intermoléculaire (état CT) d'énergie  $E_{CT}$ . Cet état CT va abaisser l'énergie d'interaction Coulombienne de l'exciton et facilite ainsi sa transition vers un état de charges séparées (état CS). Ce qui permet ensuite de produire un électron et un trou célibataires qui voyageront jusqu'à leurs électrodes respectives et produiront un électron d'énergie potentielle électrique  $qV_{oc}$ . C'est cet électron qu'on pourra utiliser pour effectuer un travail électrique. De ce point de vue, on voit que plusieurs pertes semblent inévitables comme la perte d'énergie « de Kasha » suite à la relaxation à l'état  $S_1$  (inévitables et incluent dans la limitations de Shockley et Queisser). De même que l'énergie qui est investie pour briser l'exciton. Laissant cette dernière perte au cœur de la recherche actuelle sur les cellules solaires qui ont pour but d'améliorer le voltage de sortie  $V_{oc}$  (rouge, Figure 80).

## 2.2 Paramètres expérimentaux d'une cellule solaire

### 2.2.1 L'efficacité de conversion énergétique (PCE)

L'efficacité de conversion énergétique (*i.e.* en anglais Power Conversion Efficiency, PCE) est le paramètre le plus important pour juger rapidement des performances d'un dispositif solaire. Il mesure le ratio de l'énergie fournie par l'illumination du dispositif comparé à l'énergie qui est produite par la cellule solaire sous forme de travail électrique. Il est typiquement rapporté avec les valeurs  $I_{sc}$  et  $V_{oc}$  qui correspondent aux courants et voltages maximaux de la cellule. Ces valeurs sont obtenues à partir d'un graphe courant-voltage (Figure 81) mesuré sur une cellule solaire sous illumination d'un standard AM1.5. Il est calculé selon l'équation 20.

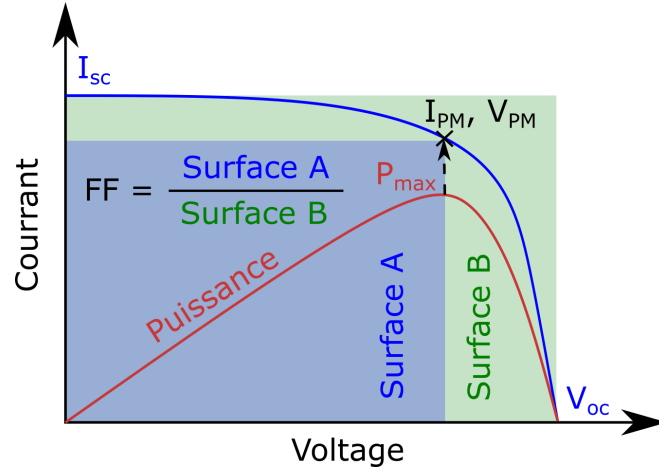
$$PCE = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (20)$$

Où  $V_{oc}$  est le potentiel électrique à courant nul,  $I_{sc}$  l'intensité à potentiel électrique nul,  $FF$  est le facteur de remplissage et  $P_{in}$  est la puissance à AM 1,5 soit de  $1000.4 \text{ W/m}^2$ . Ce facteur est le ratio de la surface formée par  $V \times I$  au point de puissance maximum (surface bleu, Figure 81) comparé à la surface  $V_{oc} \times I_{sc}$  (surface verte). Le facteur de remplissage  $FF$  est calculé à partir de l'équation 21.

$$FF = \frac{I_{PM} \times V_{PM}}{I_{SC} \times V_{SC}} \quad (21)$$

Où  $I_{PM}$ ,  $V_{PM}$  sont le courant et le potentiel à puissance maximum (maximum de la courbe rouge, Figure 81). Le facteur de remplissage  $FF$  est un facteur de qualité. Il décrit à quel point « est carrée » la courbe courant intensité-potentiel. Il est dépendant des pertes radiatives et non-radiatives du dispositif et sa valeur maximale est de  $\sim 80\%$ .<sup>138</sup> Deux autres paramètres sont aussi importants :

- **Le courant à potentiel nul :  $I_{sc}$ .** Ce paramètre est égal aux nombres de photons convertis en électrons  $\times$  l'efficacité de collection de charge de la cellule. Ce paramètre est dépendant de la bande interdite car celle-ci définit le maximum de photons pouvant être convertis par un semi-conducteur (voir le spectre photons *vs.* bande interdite de la Figure 70). Une bande interdite possédant un grand écart énergétique donnera par exemple un faible  $J_{sc}$ , car peu de photons sont disponibles aux basses longueurs d'ondes. Inversement, une petite



**Figure 81.** Courbe courant-potentiel (bleu) et puissance délivrée par le module solaire (rouge). La surface verte correspond au maximum de puissance qu'un dispositif idéal pourrait délivrer. La surface bleue la puissance maximale expérimental observée.

bande interdite avec un petit écart énergétique donnera un fort  $J_{sc}$ , car « tous les photons » sont disponibles à l'absorption.

- **Le voltage à courant nul :  $V_{oc}$ .** Dans les conditions de courant nul, pratiquement toutes les charges générées dans la cellule solaire se recombinent à l'interface. Les seules recombinaisons disponibles sont les recombinaisons radiatives et non-radiatives à l'interface. Le  $V_{oc}$  représente le voltage disponible lorsque l'équilibre charge générée  $\rightleftharpoons$  charge recombinée est fortement pondéré vers la recombinaison de charges.<sup>147</sup> Ce voltage maximum est relié à l'énergie des complexes de transfert de charge qui constituent l'interface entre les phases pures de donneurs et d'accepteurs.

Il est important de souligner que ces deux paramètres sont interdépendants et suivent une relation décrite par l'équation 22.<sup>94</sup>

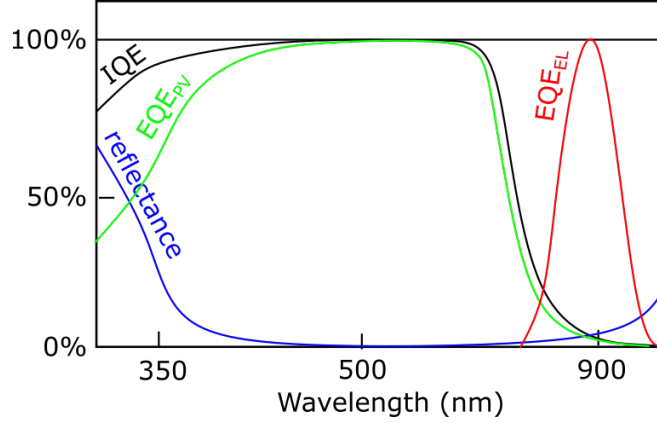
$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (22)$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $q$  la charge élémentaire et  $J_0$  est le courant de saturation dans le noir.

### 2.2.2 Rendements quantiques photovoltaïques, d'électroluminescence et reflectance

Le rendement quantique externe photovoltaïque  $EQE_{PV}$  décrit le pourcentage de photons à une longueur d'onde donnée capté dans la cellule, absorbé puis convertis en électricité par le dispositif. Intégré sur tout le spectre solaire, cette mesure donne un spectre qui recouvre la forme de la somme des spectres d'absorption du donneur et de l'accepteur. Cette mesure permet d'évaluer la contribution de chacun dans la génération d'électricité d'une cellule (ligne verte, Figure 82). L' $EQE_{PV}$  est inférieur au rendement quantique interne (IQE) qui décrit le pourcentage de photons à une longueur d'onde donnée étant absorbé puis convertis en électricité par un dispositif (ligne noire). La différence entre les deux provient soit de la réflectance (ligne bleu) de la cellule qui rejette dans le milieu une partie des photons entrant avant que ceux-ci aient eu la chance d'interagir avec la matière active. Cette différence peut aussi être due à une transmission trop élevée à cause d'une couche active trop fine qui limite le nombre de photons possiblement absorbés par la cellule.

Les causes des diminutions du rendement quantiques et du PCE proviennent des recombinaisons électrons-trous dites *recombinaisons homomoléculaires* lorsqu'un électron et un trou provenant d'un même exciton présent à l'interface se recombinent. Et elles proviennent de *recombinaisons bimoléculaires* (aussi appelés recombinaisons non géminées) lorsqu'un électron et un trou libres, provenant d'excitons différents se retrouvent à une interface, reforment un état de transfert de charge intermoléculaire puis se recombinent. Les pertes peuvent encore provenir simplement d'excitons n'ayant jamais réussi à atteindre une interface due à une morphologie inadaptée de la *bulk heterojunction*. Finalement, le rendement quantique externe de luminescence  $EQE_{EL}$  (ligne rouge) est une analyse sur le dispositif solaire, mais qui fonctionne en mode diode électroluminescente. Des électrons sont injectés dans la cellule et on compare le nombre de photons émis par la cellule solaire comparé au nombre d'électrons/trous injectés aux bornes des électrodes. Ces électrons/trous se recombinent à l'interface. L'émission observée correspond à l'émission des complexes intermoléculaires de transfert de charge qui la constitue.



**Figure 82.** EQE<sub>PV</sub> (vert), EQE<sub>EL</sub> (rouge), IQE (noir) et réflectance (bleu) d'une cellule solaire sous illumination.

### 2.2.3 Les propriétés de transports électroniques

La mobilité des électrons et des trous ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) est mesurée dans cette thèse par la technique SCLC (de l'anglais *Space Charge-Limited Current*). Les mesures de mobilité électronique et de trous sont faites sur des dispositifs à trous seuls ou à électrons seuls fabriqués en remplaçant ou rajoutant les couches bloqueuses d'électron ou bloqueuse de trou. La mobilité peut ensuite être mesurée à l'aide de l'équation 23.

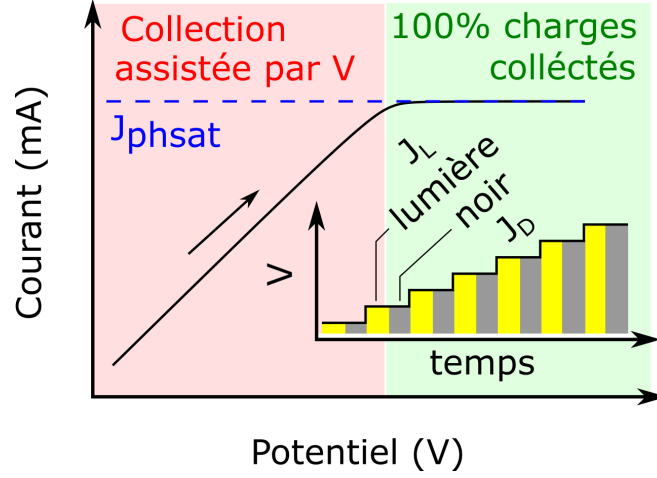
$$J = \frac{9\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2}{8L^3} \quad (23)$$

Où  $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  est la constante diélectrique du vide,  $\epsilon_r$ ,  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  et  $L$  sont respectivement la constante diélectrique, la mobilité de porteur d'électron, de trou et l'épaisseur de la couche active.  $V$  est la chute de tension à travers le dispositif. La régression linéaire de la droite d'un graphe  $\sqrt{J}$  vs.  $V$  permet l'accès à la valeur de la mobilité de porteur de charges du dispositif analysé. La nature du porteur de charges, électron ou trou, est déterminé par la nature du dispositif analysé qui est soit un dispositif à trous seul soit un dispositif à électrons seul.

### 2.2.4 Probabilité de dissociation, de collection et taux de génération d'un exciton

La probabilité de dissociation d'un exciton en charges séparées  $P_{\text{diss}}$  représente le pourcentage d'excitons qui atteignent une interface puis se dissocient dans la couche active. La probabilité de collection  $P_{\text{coll}}$  correspond au pourcentage d'excitons qui atteignent une interface, se dissocient

et qui en plus participent au travail électrique d'une cellule solaire sous illumination. Ces deux probabilités se calculent selon l'équation 24 :



**Figure 83.** Étape de collection des charges puis étape de saturation qui permettent l'obtention de la densité de courant à saturation  $J_{phsat}$  à partir d'un graphe potentiel imposé - courant.  $J_L$  et  $J_D$  sont les densités de courant sous exposition à la lumière et dans le noir.

$$P_{diss/coll} = \frac{J_{ph}}{J_{phsat}} \quad (24)$$

Où  $J_{ph} = J_L - J_D$  est défini comme la différence de densité de courant entre le dispositif solaire sous illumination ( $J_L$ ) et le dispositif solaire dans le noir ( $J_D$ ) (encadré jaune/gris, Figure 83). Une cellule solaire est soumise par paliers successifs à une augmentation d'un potentiel électrique  $V_{eff} = V_0 - V_a$  ou  $V_0$  est le potentiel reporté pour une intensité  $J_{ph}$  nulle et  $V_a$  est le potentiel appliqué au dispositif. Chaque palier permet une mesure d'une valeur croissante de courant (zone rouge, Figure 83) au fur et à mesure que les charges « coincées » sont extraites à l'aide du champs électrique croissant. Finalement un palier est atteint où la valeur de  $J_{ph}$  ne varie plus (zone verte). Ce plateau correspond à la valeur  $J_{phsat}$  dans l'équation 24. La valeur de  $J_{ph}$  est  $J_{sc}$  dans le cas de  $P_{diss}$  et  $J_{PM}$  dans le cas de  $P_{coll}$ .  $J_{sc}$ , car cette valeur correspond au maximum de charge disponible dans une cellule,  $J_{PM}$ , car c'est le nombre de charges normalement extraites d'une cellule en fonctionnement.

Le taux de génération d'un exciton  $G_{max}$  (en  $m^{-3}s^{-1}$ ) correspond au nombre d'excitons générés dans la couche active par seconde. Il est calculé à partir de l'équation 25.

$$G_{max} = \frac{J_{phsat}}{qL} \quad (25)$$

Où  $q = 1,60 \times 10^{19} C$  correspond à la charge élémentaire et  $L$  est l'épaisseur de la couche active du dispositif solaire.

### 2.2.5 Recombinaisons bimoléculaires et par piège

Il existe deux types d'analyses donnant accès à l'efficacité des recombinaisons par piège et bimoléculaires :

- **Les mesures  $J_{sc}$  vs  $P_{IN}$ .** La recombinaison bimoléculaire est la probabilité que deux polarons : un électron et un trou, tous les deux libres dans la couche active se rencontrent et forment un exciton, généralement à l'interface, puis se relaxent radiativement ou non. La fraction de charges qui se recombinent est  $\eta_{RB} = \alpha^{-1} - 1$  ou  $\alpha$  est le coefficient de linéarité entre la puissance lumineuse entrante  $P_{IN}$  et la densité de courant sortante à court circuit  $J_{sc}$ <sup>148</sup> tel que  $P_{IN} \propto (J_{sc})^\alpha$  ou  $\alpha$  typiquement varie entre 0,85 et 1 pour les *bulk heterojunctions*.<sup>149</sup> La déviation de 1 est corrélée avec une augmentation des pertes par recombinaison bimoléculaire,<sup>149</sup> par effet de « charge d'espace »<sup>149</sup> ou par variation de mobilité entre les deux types de porteurs de charges<sup>150</sup>. Le point important est que lorsque  $\alpha = 1$ , tous les électrons/trous générés sont récoltés aux électrodes avant recombinaison. En pratique, la valeur  $J_{sc}$  d'une cellule solaire sous illumination est rapportée en fonction d'une augmentation croissante d'intensité lumineuse  $P_{IN}$ . Un graphe  $P_{IN}$  vs.  $J_{sc}$  donne accès au coefficient  $\alpha$ .
- **Les mesures  $V_{oc}$  vs  $P_{IN}$ .** Pour une cellule solaire idéale sous illumination, il existe une relation entre  $V_{oc}$  et l'intensité de lumière  $P_{IN}$ <sup>151</sup> décrite dans l'équation 26.

$$V_{oc} = \frac{1}{|e|} \left( E_{LUMO}^{Accepteur} - E_{HOMO}^{Donneur} \right) + \frac{kT}{|e|} \ln \left( \frac{n_e n_h}{N_c} \right) \quad (26)$$

Où  $e$  est la charge élémentaire de l'électron,  $E_{LUMO}^{Accepteur}$  l'énergie de la LUMO de l'accepteur,  $E_{HOMO}^{Donneur}$  l'énergie de la HOMO du donneur,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $n_e$  et  $n_h$  les densités respectives d'électrons et de trous et  $N_c$  la densité d'états à l'interface



donneur-accepteur. Étant donné que la densité d'électrons et de trous est proportionnelle à la densité de lumière, et donc de la puissance d'illumination  $P_{IN}$ , l'équation 26 est simplifiée en équation 27.

$$V_{oc} \propto \frac{nkT}{|e|} \ln(P_{IN}) \quad (27)$$

Où  $n$  est le facteur d'idéalité. Pour un graphique  $V$  *vs.*  $\ln(P_{IN})$ , l'équation 27 prévoit un coefficient directeur proportionnel à  $kT/e$  avec  $n \rightarrow 1$  pour des recombinaisons majoritairement bimoléculaires<sup>152</sup> ou  $n \rightarrow 2$  pour une recombinaisons majoritairement assistés par des pièges.<sup>153,154</sup>

# Chapitre 3 : Characterization and Minimization of Glaser Competitive Homocoupling in Sonogashira Porphyrin-Based Polycondensation

## 3.1 Le projet

Le travail présenté dans le chapitre 3 rapporte l'influence de la présence d'homocouplage dans une polycondensation de Sonogashira présentant normalement des hétérocouplages ( $D-C\equiv C-A$ , D : donneur, A : accepteur). En effet, l'homocouplage ou couplage de Glaser ( $D-C\equiv C-C\equiv C-D$ ) fait intervenir lui aussi les catalyseurs présents dans la réaction de Sonogashira (*i.e.* CuI, base). Ce dernier s'est trouvé être particulièrement actif lors de polycondensation donnant lieu à des défauts aléatoires pouvant représenter jusqu'à 50% des couplages d'un polymère. L'idée de ce projet provient des résultats de Simon Lamare de 2011, étudiant à la maîtrise, rapportant le **PPFQ**,<sup>125</sup> un copolymère de porphyrine et de fluoroquinoaniline. A l'époque avait été mis en avant la présence d'une bande de transfert de charge prononcée ce qui avait donné lieu à un article accepté dans *Chemical Communications*. Le projet de thèse initiale en 2015, au début de ce doctorat, consistait en l'étude du transfert d'électron entre le **PPFQ** et le graphène. La reproduction de ce polymère était parmi les objectifs principaux. Les polycondensations préliminaires ont alors montré un manque de reproductibilité et une variation « batch par batch » des propriétés d'absorption du polymère. Cette inconsistance photophysique était corrélée à de subtils déplacements des pics aromatiques de la porphyrine et des changements de leurs intégrations respectives lors de sa caractérisation par spectroscopie RMN. Cette observation a permis de révéler la présence d'homocouplage, des défauts, à l'intérieur même de la chaîne polymérique du **PPFQ**. Le but de cette publication est de comprendre l'origine de ces couplages, de déter-

miner une technique permettant de les caractériser et à partir de cette technique d'améliorer la méthodologie de polycondensation en minimisant leurs présences au sein du **PPFQ**. Une extension de cette méthodologie est faite avec succès sur le **PPDPP**, un polymère développé par le laboratoire en 2017.<sup>155</sup>

La première partie de l'article est consacrée à l'évaluation du pourcentage d'homocouplage présent dans un polymère semi-conducteur. Pour gérer cette situation, une gamme de polymères comprenant de 0 à 55% d'homocouplage, ainsi qu'un polymère avec 100% ont été synthétisés. Les variations  $^1\text{H}$ -RMN sont corrélées aux variations des spectres d'absorption et d'émission. La seconde partie de l'article se concentre sur les conditions qui permettent l'obtention d'un polymère avec 0% d'homocouplage et de poids moléculaire maximum. 5 g d'**EP** furent synthétisés pour ce projet pour soutenir une étude méthodologique qui a permis l'augmentation de son poids moléculaire de 9700 g/mol à 18 900 g/mol. Les conditions optimisées montrent une augmentation du poids moléculaire corrélée avec une perte de solubilité dans le dichloromethane, et des difficultés de solubilisation dans le chloroforme qui est pourtant un des meilleurs solvants pour travailler avec des polymères conjugués à haute concentration. Cette perte de solubilité confirme que le poids moléculaire maximum supportable par le polymère est atteinte. En effet, un poids moléculaire supérieur entraînerait une agrégation irréversible et une non processabilité du matériau dans les solvants usuels. Pour finir, l'article mets en lumière la réduction de la **fQA** lors de la réaction, introduisant deux amines secondaires dans la chaîne et coupant la conjugaison du polymère. Expliquant ainsi la quasi-absence de déplacement vers le rouge des bandes d'absorption entre **EP** et **PPFQ**. Cette observation enterra l'idée initiale d'utiliser un polymère à base d'**EP** et de **fQA** comme source efficace de génération d'excitons dans les cellules solaires.

En conclusion, on rappelle qu'une méthode d'évaluation photophysique (en spectroscopie d'absorption et en émission) pour évaluer la quantité d'homocouplage dans un hétéropolymère polycondensé d'**EP** est rapporté dans cet article. Une condition optimisée de polycondensation est rapporté qui permet de minimiser les homocouplages jusqu'à un pourcentage non quantifiable par  $^1\text{H}$ -RMN. Cette méthode est transposable de manière générale aux autres polymères semi-conducteurs d'**EP**. Il est important de rappeler que cette absence d'homocouplage (*i.e.* d'impuretés) dans un polymère est primordiale pour des polymères semi-conducteurs organiques utilisés dans les cellules solaires organiques, domaine où les rendements énergétiques sont parti-

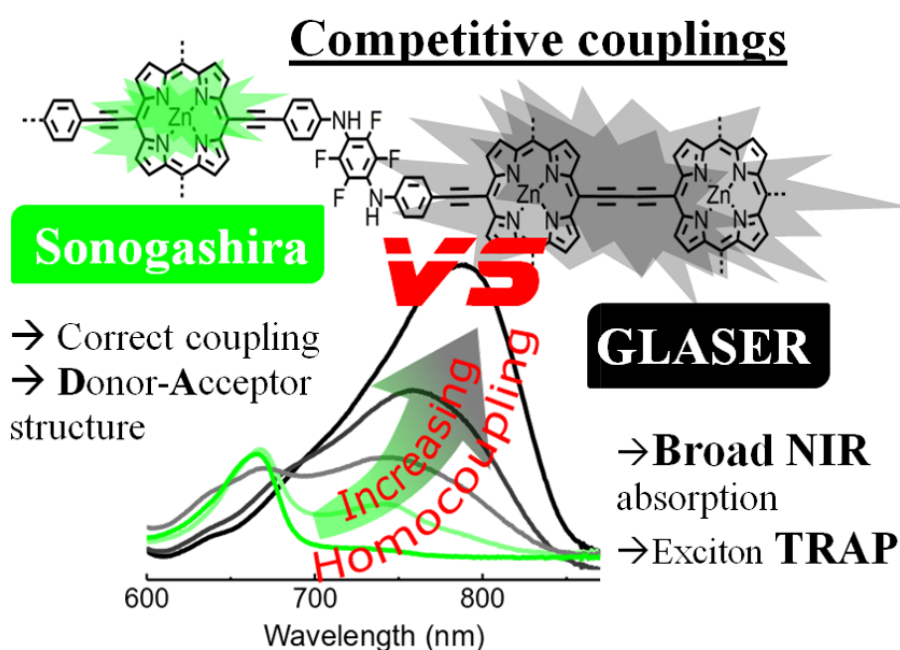
culièrement sensibles à la présence d'impuretés dans le matériau. Malgré ça, les articles publiés dans la littérature montrent peu ou pas de considérations quant à la présence ou non d'homocouplages dans les matériaux rapportés. Ce travail a été publié en février 2019 dans *The Journal of Organic Chemistry* par Loïc Tanguy, Ophélie Hetru, Adam Langlois et Pierre D. Harvey. L'optimisation des conditions a été faite par Ophélie Hetru. La synthèse, les mesures photophysiques et la rédaction de l'article ont été faites par Loïc Tanguy. L'article a été rédigé par Loïc Tanguy sous la supervision de Pierre D. Harvey. Adam Langlois a participé à la révision de l'article.

### 3.2 L'article publié dans *The Journal of Organic Chemistry*. 2019, 84, 6, 3590–3594.

## Characterization and Minimization of Glaser Competitive Homocoupling in Sonogashira Porphyrin-Based Polycondensation

Loïc Tanguy, Ophelie Hetru, Adam Langlois, and Pierre D. Harvey

Department of Chemistry, University of Sherbrooke, 2500 bd de l'Université, Sherbrooke, QC J1K 2R1, Canada



#### 3.2.1 Abstract

A porphyrin-containing polymers exhibiting various degrees of Glaser-Hay coupling is reported. Sonogashira polycondensation of ethynyl-porphyrin (**EP**) with tetrafluoroquinone diimine (**fQI**) is found to be prone to homo-coupling; a problem underestimated in the literature.  $^1\text{H}$ -NMR and photophysical analysis are used to assess the ratio of Glaser vs. Sonogashira couplings. Optimized conditions to perform Glaser-free Sonogashira polycondensations are provided and the optimization increases  $M_n$  from 9700 to 18 900. Applied to a conjugated polymer it shows both decreasing homo-coupling and 180% enhancement in  $M_n$ .

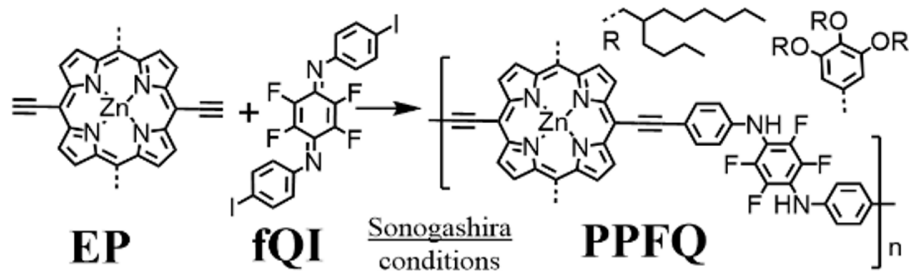
### 3.2.2 Introduction

An intrinsic challenge to polymerization of conjugated molecules is that most of the efficient polymerization techniques like chain-growth polymerizations are often inapplicable due to the imposing size and low solubility of their monomers. Therefore the step-growth polymerization is highly favored for the preparation of organic electronic materials. Among these polycondensations, the Sonogashira coupling allows for the introduction of an ethynyl bridge between two chromophores. This group limits steric hindrance between monomers and increases  $\pi$ -conjugation length of conjugated polymers<sup>1</sup>. However, polymerization under Sonogashira conditions has a serious drawback. Indeed a competitive oxidative homo-coupling may arise from either a copper catalysis oxidation (Glaser-Hay coupling) or a reduction of Pd(II) to Pd(0) by two ethynyls. The inherent problem in polymer chemistry is that these parallel products are trapped within the chain. Thus, one must aim for a unique reaction leading to hetero-coupling only in order to obtain well-defined conjugated polymers. With the discovery of that the triphenylarsine lability enhances the palladium-based catalysis of the Stille reaction<sup>2</sup>, several Sonogashira optimizations on tetraaryloporphyrin-containing small molecules were then reported by Lindsey's<sup>3-4</sup> and by Mårtensson's<sup>5</sup> groups, which provided efficient catalytic systems under dilute and copper-free conditions.

Our group confirmed that indeed parallel homo-couplings could account for up to 33% of intrachain contents using Pd(II)-based catalytic systems<sup>6</sup>. Even under copper free Sonogashira conditions<sup>7</sup>, up to 11% of oxidative couplings could also be found for some other examples. Structural defaults are a major drawback for polymers used in organic electronics. Indeed, it has been shown that for diketopyrrolopyrrole-containing polymers for BHJ solar cells that homo-couplings are detrimental to their photophysical properties and can yield to a decrease of 25% in photocurrent efficiency (PCE) despite the presence of only 5% of homo-coupling residues in the chain<sup>8</sup>. Hendriks et al.<sup>8</sup> assessed 131 articles in the literature and found evidences or suspicions that 61 of them were contaminated with homo-couplings. Noteworthy, amongst 13 literature articles<sup>6,7,9-19</sup> reporting ethynyl-porphyrin (**EP**) based polymers; six are either suspected or confirmed to have evidences for homo-coupling units within their chains based on their <sup>1</sup>H-NMR and/or absorption spectra<sup>6,7,9,11,16,18</sup>.

### 3.2.3 Results and discussion

We now report the effect of the parallel Glaser coupling on the polycondensation of **EP** with **fQI** (Scheme 1). The choice of **fQI** is based on its facile reduction to the diamine analogue during polymerization. Thus, the resulting polymer is non-conjugated. This trait is desired to assess any photophysical



Scheme 1. Synthesis of PPFQ from EP and fQI.

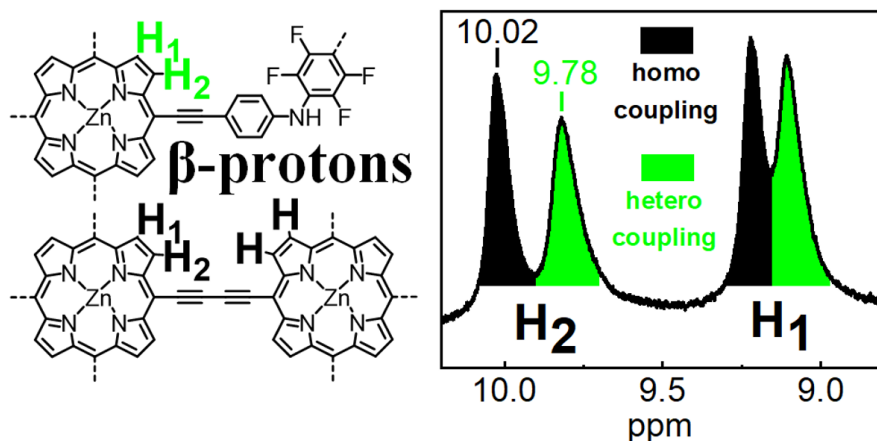
property change upon homo-coupling. An easy method to monitor the content of Glaser couplings by  $^1\text{H}$ -NMR, absorption, and fluorescence spectroscopy, is provided. Moreover, the Sonogashira reaction conditions were optimized to minimize the degree of Glaser coupling. Finally, a catalytic system for the polycondensation of **EP**-based polymer, while limiting the Glaser coupling, is designed. The guidelines to decrease the undesired homo-coupling and to increase polymer molecular weight are herein defined. The potential scope of this work was addressed by the application of these conditions to the synthesis of a conjugated polymer.

The synthesis of **PPFQ** was investigated in order to establish a benchmark<sup>6</sup>. The two couplings (homo- and hetero-) are detected in the  $^1\text{H}$ -NMR spectra where four highly deshielded singlets are depicted in the  $\beta$ -protons region of porphyrin macrocycle (Figure 1). The relative amount of units derived from the Glaser coupling (%Glaser) is obtained from the ratio of the integrated areas given by %Glaser =  $\text{area}(\text{homo})/(\text{area}(\text{homo}) + 2 \cdot \text{area}(\text{hetero}))$ . Noteworthy, the signals associated with H2, respectively at 10.02 and 9.78 ppm, are analytically more convenient due to the smaller spectral overlap between the two (Figure 1, right).

**Table 1.** Polycondensation conditions for the synthesis of PPFQ<sup>a</sup>.

%Glaser	$M_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\bar{D}$	catalysts (equiv.)	<u>solvent</u> <sup>b</sup>	Conc. <b>EP</b> (mM) <sup>b</sup>
0 <sup>tw</sup>	9.7	41.8	4.3	4.8	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> (0.1) AsPh <sub>3</sub> (1.61)	Tol: iPr <sub>2</sub> NH (2:1)	0.41
15 <sup>tw</sup>	14.6	36.5	2.5	7.6	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.5) CuI (0.5)	Tol: iPr <sub>2</sub> NH (2:1)	0.41
33 <sup>14</sup>	17.7	150	8.5	47.7	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (0.5) CuI (0.5)	THF:Et <sub>3</sub> N (200:1)	1.7
55 <sup>6</sup>	15.9	61.2	3.8	9.0	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.1) PPh <sub>3</sub> (0.2), CuI (0.1)	Tol: iPr <sub>2</sub> NH (2:1)	0.41
100 <sup>20</sup>	17.5	39.7	2.3	10.4	<u>CuCl</u> (86) TMEDA (86)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Py (100:1)	0.59

<sup>a</sup> $M_w/M_n$  = index of polydispersity;  $\bar{D}$  = degree of polymerization; iPr<sub>2</sub>NH = diisopropylamine; THF = tetrahydrofuran; Tol = toluene; Py = pyridine. <sup>b</sup>The conditions used are from an adaptation of those



**Figure 1.** Left) Comparison of the chemical environment of the  $\beta$ -protons of the porphyrin ring for the units derived from the homo- (black) and hetero-couplings (green). Right)  $^1\text{H}$ -NMR spectrum in the region of the  $\beta$ -protons stressing on their corresponding chemical shifts.

used in refs. 6 and 14 to copper free Sonogashira conditions.

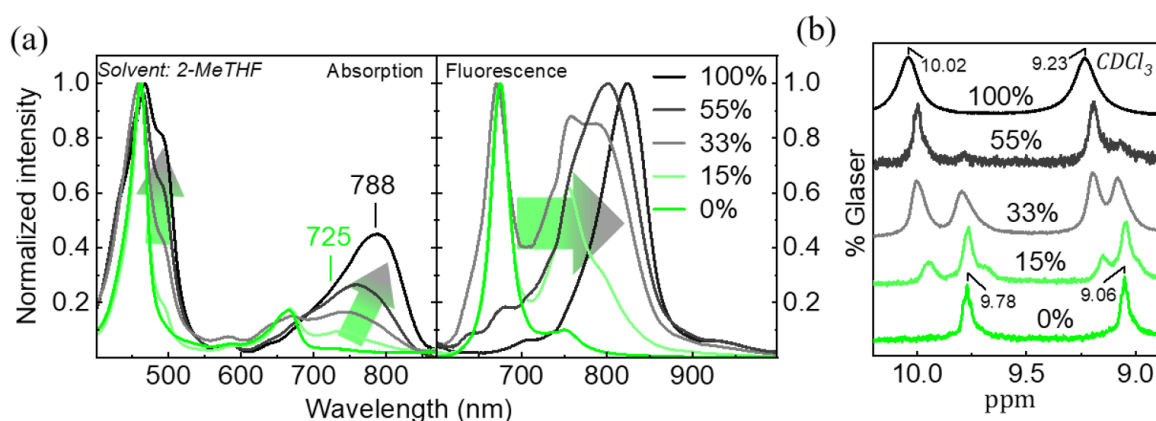
In order to vary the %Glaser from 0 to 100%, a wide range of conditions were adapted from our group and the literature<sup>6,15,20</sup> (Table 1). Systematically and not surprisingly, the presence of Cu(I) salts led to non-nil %Glaser values. Indeed, the two extreme cases (%Glaser = 0 and 100%) are obtained when no and 86 equiv. of Cu(I) are respectively used.

The 55%Glaser value is unsurprisingly obtained with  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$  as catalysts as the upload is 10% and both reactants are known to induce oxidative coupling. %Glaser decreases to 33% when using  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  with a low amine content adapting a method of Bucher et al.<sup>15</sup> Changing the THF: $\text{Et}_3\text{N}$  mixture for toluene: $\text{iPr}_2\text{NH}$  reduces %Glaser down to 15%. Finally, by adapting a previous method<sup>7</sup> to this toluene: $\text{iPr}_2\text{NH}$  system that used a Cu(I)-free catalytic system ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{AsPh}_3$ ) permitted to completely preclude the homo-coupling in the polymerization of **PPFQ**. However, a low  $M_n$  of 9.7  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  suggests that while being effective in preventing homo-coupling, this system must have a low turn-over frequency. This point is addressed below.

The absorption and fluorescence spectra (Figure 2a) were correlated with the  $^1\text{H}$ -NMR results (Figure 2b). The rise in relative intensity of the red-shifted absorption band and its stepwise red shifting in the near-IR region reflect the increase in Glaser coupled units in the polymer. Interestingly, Winters et al. showed that as the number of butadiyne-linked porphyrin units increases,  $[(\text{EP})_2]_n$ , the  $\sim 780$  nm Gaussian-shaped absorption band characteristically increases in intensity and shifts further to the red<sup>21</sup>. This trend is also observed in **PPFQ** when %Glaser evolves from 0 to 100%. This result strongly suggests that a similar situation occurs, and most likely, in a randomly distributed fashion (i.e. no block co-



polymer is formed). The fluorescence response is also sensitive to the presence of the Glaser-Hay coupled units (Figure 2a). A typical intense zinc(II)porphyrin fluorescence is exhibited at 674 and 749 nm for **PPFQ** with %Glaser = 0%. At %Glaser = 15%, a drastic change in the emission spectrum is observed. As the amount of units resulting from the homo-coupling increases, the fluorescence spectrum becomes largely dominated by an emission band centered at 800 nm and evolving similarly to the absorption. Finally, fluorescence lifetimes were also measured and showed no real intramolecular communication between **EP** and **fQI** (Figure S1).



**Figure 2.** (a) Evolution of the absorption and fluorescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 466$  nm) spectra of the resulting **PPFQ** polymers with various ratios of %Glaser units correlated with (b) their  $^1\text{H}$ -NMR signatures in the  $\beta$ -protons region.

The un-optimized reaction took several days according to  $^1\text{H}$ -NMR monitoring and afforded a low molecular weight of  $9.7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  thus indicating the presence of oligomers. These reaction conditions are provided as entry 1 in the Table 2 (green highlighting) as comparison and effects of reactional parameters (temperature, concentration of EP, % of  $\text{iPr}_2\text{NH}$  in toluene, ratios of  $\text{Pd}:\text{AsPh}_3$  and % molar of Pd-catalyst) on the resulting polymer, were investigated.

Increasing the temperature from 60 up to  $100^\circ\text{C}$  (Table 2, entries 2-6) showed the appearance of a new type of coupling in the  $\beta$ -proton part of the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum (Figure S4), a low  $M_n$  correlated to a near absence of terminal groups (calculated with formula in Figure S3) and a blue shift in the absorption spectrum (Figure S2). These effects were attributed to an undesired termination of polymerization by a phenyl coupling coming from triphenylarsine to the ethynyl moiety of porphyrin. This type of coupling has already been observed by Wagner et al.<sup>4</sup> This would explain the low molecular weight of the polymers and the absence of terminal groups in  $^1\text{H}$ -NMR spectra.

**Table 2.** Variation of the optimization conditions compared to 0%Glaser **PPFQ** (entry 1).

Entry	Temp.	Conc. <b>EP</b> (mM)	%iPr <sub>2</sub> NH in Tol	Ratio Pd :As	%Pd (mol%)	Mn (kg.mol <sup>-1</sup> )	%Glaser	%TG	yield
<b>1</b>	<b>60°C</b>	<b>0.4</b>	<b>33%</b>	<b>1 :15</b>	<b>20%</b>	<b>7.0</b>	<b>0</b>	<b>45%</b>	<b>45%</b>
2	70°C	0.4	33%	1 :15	20%	11.9	0	32%	51%
3	80°C	0.4	33%	1 :15	20%	10.9	0	35%	45%
4	90°C	0.4	33%	1 :15	20%	11.3	0	38%	44%
5	100°C	0.4	33%	1 :15	20%	5.9	0	8%	40%
6	60°C	<b>0.1</b>	33%	1 :15	20%	4.8	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	15%
7	60°C	<b>0.8</b>	33%	1 :15	20%	13.3	0	20%	31%
8	60°C	<b>1.6</b>	33%	1 :15	20%	8.1	3%	11%	43%
9	60°C	<b>3.2</b>	33%	1 :15	20%	12.6	9%	48%	37%
10	60°C	<b>6.4</b>	33%	1 :15	20%	20.0	14%	56%	33%
11	60°C	0.4	<b>10%</b>	1 :15	20%	17.1	0	25%	40%
12	60°C	0.4	<b>3%</b>	1 :15	20%	18.9	0	0%	60%
13	60°C	0.4	<b>1%</b>	1 :15	20%	14.7	0	28%	42%
14	60°C	0.4	33%	<b>1 :4</b>	20%	5.7	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	16%
15	60°C	0.4	33%	<b>1 :60</b>	20%	16.5	0	0%	52%
16	60°C	0.4	33%	1 :15	<b>80%</b>	5.3	0	25%	44%
17	60°C	<b>0.8</b>	33%	1 :15	<b>5%</b>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	31%

<sup>a</sup> % of terminal groups calculated with <sup>1</sup>H-NMR (Figure S3); n.a. not applicable, not enough polymeric material recovered for analysis; Tol = toluene; isolated yields of polymeric material after purification; MW, index of polydispersity and chromatogram can be found in Figures S10 and Table S1.

Nevertheless, with respect to the non-optimized comparison conditions, the increase in both amounts of catalyst and monomer increases, at first, the M<sub>n</sub> (maximizing at 13.2 kg.mol<sup>-1</sup>, [EP] = 0.8 mM) correlated with a decrease of terminal groups (Table 2, entries 6-7). However, higher concentrations (i.e. [EP] = 6.4 mM) provokes homo-coupling processes up to 14% (Table 2, entries 8-10). Interestingly, despite a M<sub>n</sub> of 20.0 kg.mol<sup>-1</sup>, the <sup>1</sup>H-NMR exhibits the presence of up to 56% of terminal groups, suggesting that as the polymer grows, its solubility decreases. Indeed, because the **fQI** moiety does not bear solubilizing groups, this segment loses its solubility as it grows, which in turn favors the homo-coupling reaction over the hetero-coupling.

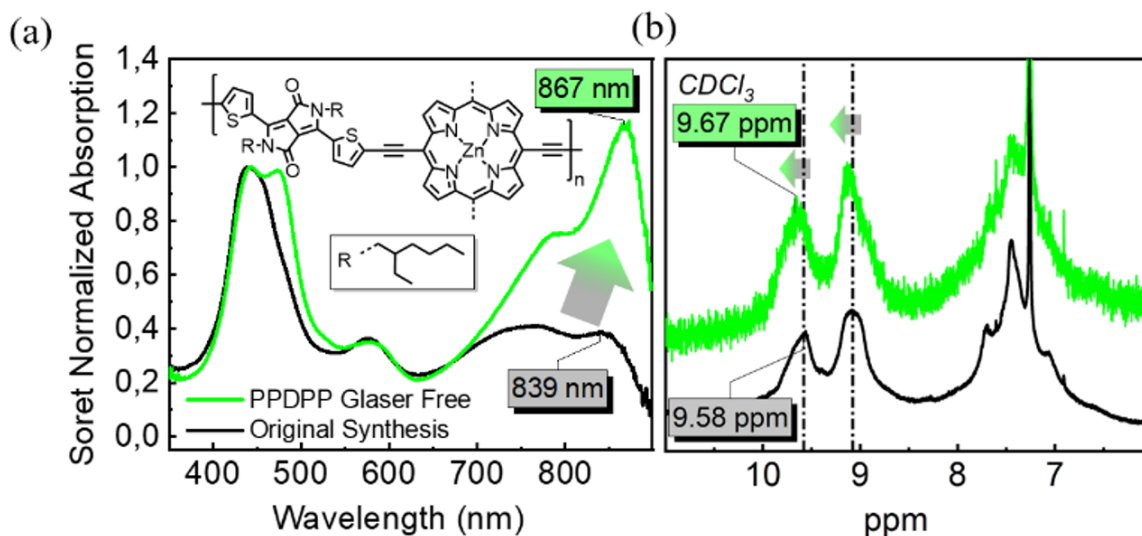
Preliminary optimizations showed that the %of iPr<sub>2</sub>NH in toluene influences the final material. Indeed iPr<sub>2</sub>NH is a poor solvent for these polymers and was used in large excess (up to 33% of the total volume in some cases). Decreasing content of iPr<sub>2</sub>NH (Table 2, entries 11-13) from 33 to 1% in volume improves M<sub>n</sub> with a maximum at 3% (M<sub>n</sub> = 18.9 kg.mol<sup>-1</sup>; Table 2, entry 12) with an absence of terminal group based on the <sup>1</sup>H-NMR (Figure S6). After extensive purification, up to 60% yield of polymeric material was obtained, which is the largest yield obtained in this work. Finally, upon further decreasing the amount of iPr<sub>2</sub>NH, M<sub>n</sub> decreases (and the amount of terminal groups increases; Figure S6). This behavior could arise from an accumulation of iPr<sub>2</sub>NH ammonium salt leading progressively

to a shortage of available amine for the deprotonation of the ethynyl due to the low concentration of amine.

Changing either the ratio of Pd:AsPh<sub>3</sub> or the Pd-catalyst content (with constant 1:15 Pd:AsPh<sub>3</sub>) did not lead to any improvement (Table 2, entries 14-17). The only notable observation was the impressive 16.7 kg.mol<sup>-1</sup> M<sub>n</sub> with nil %TG and 52% yield for 1:60 Pd:AsPh<sub>3</sub>. Interestingly, even if the Pd is the main catalyst, AsPh<sub>3</sub> seems to possess a strong leverage on the catalytic system. However, pursuing in this direction was not appropriate due to the excessive amount of AsPh<sub>3</sub> used. This quantity corresponds to 12 equivalents of AsPh<sub>3</sub> per **EP**.

To conclude with this optimization essay, a 3% content of iPr<sub>2</sub>NH in toluene and a 0.8 mM concentration of **EP** were found to be the most active catalytic systems. However, combination of these two conditions did not lead to any improvement (Figure S8 and S9). Entry 12 is thus defined as the best optimized conditions for Glaser-Free Sonogashira polycondensation.

In order to evaluate the potential scope of this method, optimized conditions were applied to a conjugated polymer (**PPDPP**, Figure 3a) synthesized from the coupling between **EP** and 3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (**DPP**), a copolymer previously reported by us.<sup>14</sup> Optimized conditions permitted us to increase the M<sub>n</sub> from 17.7 to 29.7 kg mol<sup>-1</sup> while decreasing polydispersity from 8.5 to 2.7. The final polymer was not soluble in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or in THF and was partially soluble in hot CHCl<sub>3</sub>, suggesting that the maximum size of the polymer was attained in less than 16 h. These modified conditions showed an efficient catalytic system for a conjugated polymer and are thus promising conditions for a broad range of Sonogashira-based materials. An improved solubility could be readily available with a kinetic monitoring of the evolution of the reaction and an increase in poor solvent content like diisopropylamine. From a photophysical stand point; a more than 3-fold increase of the near-IR 867 nm peak was observed (Figure 3a). Previously attributed to a DPP-induced aggregation peak, we interpret this change to an increase of **DPP** content in the polymer chain related to a decrease in homocoupling. Although homocoupling could not be precisely evaluated, these results correlate well with the 33%Glaser content obtained for **PPFQ** synthesized with “**PPDPP**-like” conditions in Table 1. Interestingly, this decrease in homocoupling was barely observable by <sup>1</sup>H NMR (Figure 3b) with only a 0.09 ppm downfield shift of β-protons, confirming how difficult the assessment of homocoupling may be on a fully conjugated polymer.



**Figure 3.** Normalized absorption of **PPDPP** in 2-MeTHF at 273K (at the Soret band; 441 nm) (a) and  $^1\text{H}$ -NMR spectra (b) previously published by Bucher et al.<sup>15</sup> (black line) and by the modified Glaser-free Sonogashira polycondensation (green line).

### 3.2.4 Conclusion

In conclusion, we demonstrated that **EP** could be used to readily probe the Glaser–Hay homocoupling using both  $^1\text{H}$  NMR and absorption and fluorescence spectroscopy. Because the absorption pattern of a typical Glaser coupled moiety usually superimposes that of the conjugated polymer, the presence of homocoupling processes upon polymerization can be difficult to observe.

With respect to the original Sonogashira conditions published 44 years ago<sup>22</sup>, multiple variations were since reported. Indeed, through the years, the ever-challenging problems faced by researchers delivered hundreds of modified versions, to the extent that now an exotic range of “recipes” coexists from solid-state<sup>23</sup> to water-based<sup>24</sup> Sonogashira conditions. We hope that with our modifications a valuable brick is added to the Sonogashira monument and will contribute to promote this great reaction to the field of the synthesis of conjugated polymers.

### 3.2.5 Experimental section

**General Information.** Nuclear magnetic resonance spectra  $^1\text{H}$ -NMR were recorded at 300 MHz on a Bruker 300 in  $\text{CDCl}_3$ . Chemical shifts are reported in parts per million ( $\delta$  scale). Absorption spectra were measured on a Varian Cary 300 Bio UV-Vis spectrometer and an Agilent 8453 diode array spectrometer. Steady-state emission spectra NIR (from 800 nm) emissions were measured by QuantaMaster 400 phosphorimeter from Photon Technology International upon excitation by a xenon lamp

and recording with a NIR PMT-7-B detector. All fluorescence spectra were corrected for instrument response. Fluorescence lifetime measurements were made with the FLS980 phosphorimeter using a 443 nm ps pulsed diode laser (model DD-440L from Horiba Scientific) as an excitation source. Data collection on the FLS980 system is done by time-correlated single photon counting (TCSPC) system. Molecular weights of polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) with an Agilent Technologies 1260 Infinity 2017 using a PLgel 50  $\mu$ m MiniMIX-C column set. Experiments were run with THF as eluent at 30°C with a 0.4 mL.min<sup>-1</sup> flow. 50-100  $\mu$ L injections of a 1 mg.mL<sup>-1</sup> solution of polymer were measured by viscosity and refractive index using a standard polystyrene calibration.

All glassware was dried in an 80°C oven for 1 hour prior use. Anhydrous Toluene, THF and Et<sub>3</sub>N, iPr<sub>2</sub>NH were respectively distilled 2h before recovery from refluxed solution of solvent with respectively Sodium, Sodium and CaH<sub>2</sub>, CaH<sub>2</sub> as drying agent under argon. **fQI** was prepared according the procedure of Lamare et al.<sup>6</sup> **EP** and Dibromo-diketopyrrolopyrrole were synthesized according the procedure of Bucher *et al.*<sup>15</sup> AsPh<sub>3</sub> (Product number: T81906; 97% purity), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Product number: 216666; 99% purity) and CuI (Product number: 03140; 99.5% purity) were bought from Sigma-Aldrich and Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> was bought from Oakwood Chemicals (Product number: 035787; 97% purity). Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was synthesized following procedures found in literature<sup>25</sup>. 100% Glaser **PPFQ** or **EP** based Glaser-Hay polymer was synthesized following an adaptation of the method reported by Ozawa et al.<sup>20</sup>

**General Sonogashira polycondensation procedure.** **fQI** (400  $\mu$ M, 1eq.) was added in a single neck round bottom flask, followed by three cycles of vacuum and argon. Simultaneously, a 33%v iPr<sub>2</sub>NH in toluene solution was degassed 15 min using an argon protected Schlenk. **EP** (32  $\mu$ mol, 400  $\mu$ M, 1 eq.) was separately weighted in a 20 mL vial, sealed with a septum and protected under argon with three cycles of vacuum and argon purging. 90% of the solvent was injected to the round bottom flask and was allowed to stir at 60°C in an oil bath. The remaining solvent was used to inject **EP**. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (20 mol%) and AsPh<sub>3</sub> (1:15, Pd-catalyst/AsPh<sub>3</sub>) were transferred in the reaction vessel using a syringe, which was protected under argon by repeatedly filling in and draining out the syringe upward three times in the argon protected Schlenk. The injection was performed by repeating this procedure with the needle in the reactional mixture. This step was defined as the starting time of the reaction. The mixture was stirred 18h.

**General polymer purification procedure.** After completion of the polycondensation, the crude product was thoroughly washed three times with water and hexane. The organic layer was dried on

MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure at 45°C. Failing to do the liquid/liquid extraction would lead to a mixture of **PPFQ** with a brown-yellow impurity after evaporation difficultly removable during the following purifications step. The catalyst was extracted by gel permeation chromatography with Bio-Beads S-X3 using CHCl<sub>3</sub> as moving phase. Bio-Beads S-X1 were used to remove small oligomers and remaining monomers. Finally, the brown (100% Glaser coupling) to green plastic solid (100% Sonogashira coupling) was washed with hexane to afford the polymer.

**Optimized polymerization conditions applied to PPDPP.** DPP (17.2 mg, 32.8 μmol, 0.4 mM) was added in a single neck round bottom flask, followed by three cycles of vacuum and argon. Simultaneously, a 82 mL 3%v/v iPr<sub>2</sub>NH in toluene solution was degassed 15 min using an argon protected Schlenk. **EP** (55 mg, 32.8 μmol, 1 eq.) was separately weighted in a 20 mL vial, sealed with a septum and protected under argon with three cycles of vacuum and argon purging. 90% of the solvent was injected to the round bottom flask and was allowed to stir at 60°C in an oil bath. The remaining solvent was used to inject **EP**. Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (5.99 mg, 6.6 μmol, 20 mol%) and AsPh<sub>3</sub> (30.1 mg, 98.2 μmol, 1:15, Pd-catalyst:AsPh<sub>3</sub>) were transferred in the reaction vessel using a syringe, which was protected under argon by repeatedly filling in and draining out the syringe upward three times in the argon protected Schlenk. The injection was performed by repeating this procedure with the needle in the reactional mixture. The mixture was stirred 18h while maintaining a 60°C temperature. The polycondensation was followed with TLC with 40% dichloromethane in hexane as eluent and the completion of the reaction was assessed by the absence of any moving visible spots.

After completion of the polycondensation, the crude product was thoroughly washed with water (3 x 100 mL) and hexane (100 mL). The organic layer was dried on MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure at 45°C. The catalyst was extracted by gel permeation chromatography with Bio-Beads S-X3 using CHCl<sub>3</sub> as moving phase. Bio-Beads S-X1 were used to remove small oligomers and remaining monomers. Finally, the solid was washed with hexane (50 mL) to remove any traces of oily impurity affording a black plastic like solid (66 mg, 87%). GPC (Polystyrene Calibration) M<sub>n</sub>: 29.7 kg.mol<sup>-1</sup>, PDI: 2.7. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 9.96-9.35 (br s, β-proton), 9.31-8.67 (br s, β-proton), 8.12-6.90 (br s, Ar-H and Thiophene-H), 4.60-3.44 (m, O-CH<sub>2</sub>-alkyl), 2.26-0.20 (m, alkyl-chains).

## Associated content

### Supporting information

Lifetimes measurements, absorptions spectra, Calculation of %TG, <sup>1</sup>H-NMR spectra, GPC analysis,

## Author information

**Corresponding Author:** \*E-mail: [Pierre.Harvey@USherbrooke.ca](mailto:Pierre.Harvey@USherbrooke.ca)

## Acknowledgment

This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) the “Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) and “Optiques et Photoniques de l’Université de Sherbrooke (CEMOPUS)”. The authors wish to thank Dr. Léo Bucher for his dedication to the improvement of this article.

## 3.2.6 References

- (1) Kanimozhi, C.; Naik, M.; Yaacobi-gross, N.; Burnett, E. K.; Briseno, A. L.; Anthopoulos, T. D.; Patil, S. Controlling Conformations of Diketopyrrolopyrrole-Based Conjugated Polymers: Role of Torsional Angle. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 11536–11544.
- (2) Farina, V.; Krishnan, B. Large Rate Accelerations in the Stille Reaction with Tri-2-furylphosphine and Triphenylarsine as Palladium Ligands: Mechanistic and Synthetic Implications. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (25), 9585–9595.
- (3) Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Li, F.; Lindsey, J. S. Synthesis of Ethyne-Linked or Butadiyne-Linked Porphyrin Arrays Using Mild, Copper-Free, Pd-Mediated Coupling Reactions. *J. Org. Chem.* **1995**, 60 (16), 5266–5273.
- (4) Wagner, R. W.; Ciringh, Y.; Clausen, C.; Lindsey, J. S.; Carolina, N. Investigation and Refinement of Palladium-Coupling Conditions for the Synthesis of Diarylethyne-Linked Multiporphyrin Arrays. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (10), 2974–2983.
- (5) Ljungdahl, T.; Pettersson, K.; Albinsson, B.; Mårtensson, J. Solvent and Base Dependence of Copper-Free Palladium-Catalyzed Cross-Couplings Between Terminal Alkynes and Arylic Iodides: Development of Efficient Conditions for the Construction of Gold(III)/Free-Base Porphyrin Dimers. *J. Org. Chem.* **2006**, 71 (4), 1677–1687.
- (6) Lamare, S.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. Incorporation of Zinc(II) Porphyrins in Polyaniline in Its Perigraniline Form Leading to Polymers with the Lowest Band Gap. *Chem. Commun.*

**2011**, 47 (39), 10942-10944.

- (7) Wang, X.; Brisard, G.; Fortin, D.; Karsenti, P. L.; Harvey, P. D. Push-Pull Porphyrin-Containing Polymers: Materials Exhibiting Ultrafast Near-IR Photophysics. *Macromolecules* **2015**, 48 (19), 7024–7038.
- (8) Hendriks, K. H.; Li, W.; Heintges, G. H.; Van Pruissen, G. W.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. Homocoupling Defects in Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers and Their Effect on Photovoltaic Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (31), 11128–11133.
- (9) Zhou, S.; Li, C.; Ma, J.; Guo, Y.; Zhang, J.; Wu, Y.; Li, W. Small Bandgap Porphyrin-Based Polymer Acceptors for Non-Fullerene Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 6 (4), 717–721.
- (10) Yamamoto, T.; Fukushima, N.; Nakajima, H.; Maruyama, T.; Yamaguchi, I. Synthesis and Chemical Properties of Pi-Conjugated Zinc Porphyrin Polymers with Arylene and Aryleneethynylene Groups between Zinc Porphyrin Units. *Macromolecules*. **2000**, 33 (16), 5988–5994.
- (11) Zhou, S.; Li, C.; Zhang, J.; Yu, Y.; Zhang, A.; Wu, Y.; Li, W. Diketopyrrolopyrrole-Porphyrin Based Conjugated Polymers for Ambipolar Field-Effect Transistors. *Chem. - Asian J.* **2017**, 12 (15), 1861-1864.
- (12) Gao, K.; Miao, J.; Xiao, L.; Deng, W.; Kan, Y.; Liang, T.; Wang, C.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; et al. Multi-Length-Scale Morphologies Driven by Mixed Additives in Porphyrin-Based Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (23), 4727-4733.
- (13) Kim, H. J.; Park, B. B. Porphyrin Conjugated Polymers for Dye Sensitized Solar Cells with High Energy Conversion Efficiency. Korean Patent 2012099308, January 18, 2012.
- (14) Zhou, W.; Jin, F.; Huang, X.; Duan, X.-M.; Zhan, X. A Low-Bandgap Conjugated Copolymer Based on Porphyrin and Dithienocoronene Diimide with Strong Two-Photon Absorption. *Macromolecules* **2012**, 45 (19), 7823–7828.
- (15) Bucher, L.; Tanguy, L.; Fortin, D.; Desbois, N.; Harvey, P. D.; Sharma, G. D.; Gros, C. P. A Very Low Band Gap Diketopyrrolopyrrole–Porphyrin Conjugated Polymer. *ChemPlusChem* **2017**, 82 (4), 625-630.
- (16) Huang, X.; Shi, Q.; Chen, W.-Q.; Zhu, C.; Zhou, W.; Zhao, Z.; Duan, X.-M.; Zhan, X. Low-Bandgap Conjugated Donor-Acceptor Copolymers Based on Porphyrin with Strong Two-Photon Absorption. *Macromolecules* **2010**, 43 (23), 9620-9626.



- (17) Ferri, A.; Polzonetti, G.; Licoccia, S.; Paolesse, R.; Favretto, D.; Traldi, P.; Russo, M. V. Ethynyl Porphyrins Bridging Bis(Phosphine)- Platinum(II) Centers: Molecular Models for Conjugated Organometallic Porphyrin Polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 11 (23), 4063-4069
- (18) Guo, B.; Feng, G.; Manghnani, P. N.; Cai, X.; Liu, J.; Wu, W.; Xu, S.; Cheng, X.; Teh, C.; Liu, B. A Porphyrin-Based Conjugated Polymer for Highly Efficient In Vitro and In Vivo Photothermal Therapy. *Small*. **2016**, 12 (45), 6243-6254.
- (19) Jiang, B.; Yang, S.-W.; Barbini, D. C.; Jones Jr., W. E.; Sakai, Y.; Ojima, I.; Sakata, Y. Synthesis of Soluble Conjugated Metalloporphyrin Polymers with Tunable Electronic Properties. *Chem. Commun.* **1998**, 28 (2), 213–214.
- (20) Ozawa, H.; Kawao, M.; Tanaka, H.; Ogawa, T. Synthesis of Dendron-Protected Porphyrin Wires and Preparation of a One-Dimensional Assembly of Gold Nanoparticles Chemically Linked to the  $\pi$ -Conjugated Wires. *Langmuir*. **2007**, 23 (11), 6365–6371.
- (21) Winters, M. U.; Kärnbratt, J.; Eng, M.; Wilson, C. J.; Anderson, H. L.; Albinsson, B. Photo-physics of a Butadiyne-Linked Porphyrin Dimer: Influence of Conformational Flexibility in the Ground and First Singlet Excited State. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111 (19), 7192–7199.
- (22) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16 (50), 4467–4470.
- (23) Thorwirth, R.; Stolle, A.; Ondruschka, B. Fast Copper-, Ligand- and Solvent-Free Sonogashira Coupling in a Ball Mill. *Green Chem.* **2010**, 12 (6), 985.
- (24) Liang, B.; Dai, M.; Chen, J.; Yang, Z. Copper-Free Sonogashira Coupling Reaction with PdCl<sub>2</sub> in Water under Aerobic Conditions. *J. Org. Chem.* **2005**, 70 (1), 391–393.
- (25) Miyaoura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboronates with Vinylic Halides: (1Z,3E)-1-Phenyl-1,3-Octadiene. *Org. Synth.* **2003**, 68, 130.

### 3.3 Supporting information

## Characterization and Minimization of Glaser Competitive Homocoupling in Sonogashira Porphyrin-Based Polycondensation

Loïc Tanguy, Ophélie Hetru, Adam Langlois and Pierre D. Harvey\*

*Department of chemistry, University of Sherbrooke*

*2500 bd de l'Université*

*Sherbrooke, QC J1K 2R, Canada*

### Table of contents

---

#### Part 1: Photophysical properties

**Figure S1.** Fluorescence lifetimes of 0%Glaser **PPFQ**, 100%Glaser **PPFQ** and 33%Glaser **PPFQ** 131

**Figure S2.** Influence of temperature on the resulting absorption properties of 0%Glaser **PPFQ** . 132

#### Part 2: $^1\text{H}$ -NMR Spectra

**Figure S3.** Calculation of the % of terminal **fQI** to total **fQI** %<sub>TG</sub> ..... 132

**Figure S4.** Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz 0%Glaser **fQI** with increasing temperature ..... 133

**Figure S5.** Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz of 0%Glaser **PPFQ** with increasing concentrations of **EP**,  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  and  $\text{AsPh}_3$  ..... 133

**Figure S6.** Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz of 0%Glaser **PPFQ** with increasing  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  in toluene ..... 134

**Figure S7.** Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz of 0%Glaser **PPFQ** with increasing  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  to  $\text{AsPh}_3$  ratio ..... 134

**Figure S8.** Evolution of the polymerization of 0% Glaser **PPFQ** with combined optimized conditions from entry 7 and 12 from Table 2 ..... 135

#### Part 3: GPC

**Figure S9.** Time evolution of the GPC chromatogram of the crude reactional mixture of 0%Glaser **PPFQ** using combined optimized parameters. .... 135

**Figure S10.** Evolution of the GPC chromatograms of 0%Glaser **PPFQ**: (a) % $i\text{Pr}_2\text{NH}$ , (b) temperature, (c) **EP** concentration and (d)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  to  $\text{AsPh}_3$  ratio ..... 136

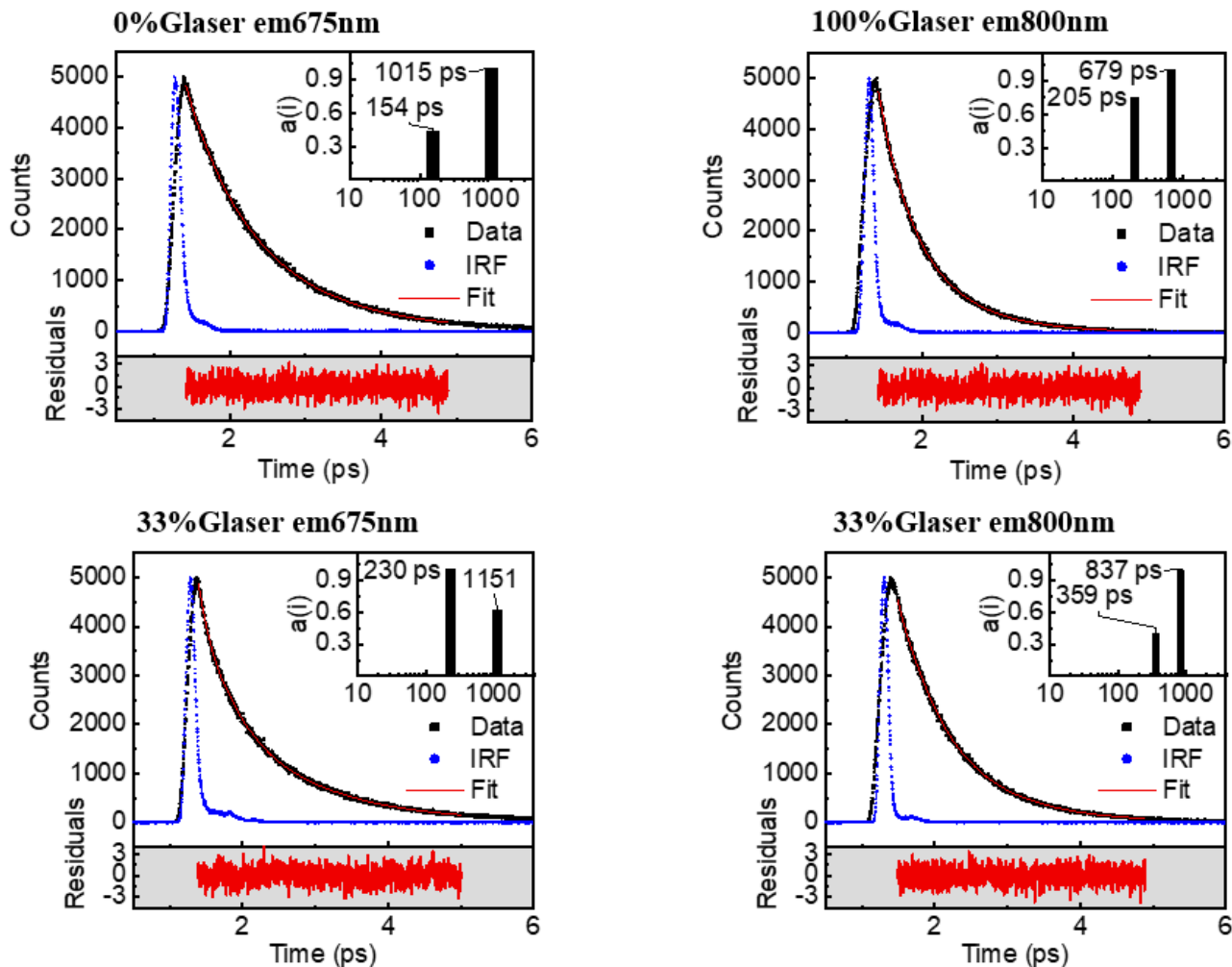
**Table S1.** Table S1. Evolution of  $M_n$ ,  $M_w$  and PDI (GPC) of 0%Glaser **PPFQ** with (a) % $i\text{Pr}_2\text{NH}$ , (b) temperature, (c) **EP** concentration ( $\text{mmol.L}^{-1}$ ) and (d)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  to  $\text{AsPh}_3$  ratio. .... 137

#### Part 4: Application to PPDPP

**Figure S11.**  $^1\text{H}$ -NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ ) of **PPDPP** synthesized following optimized conditions 137

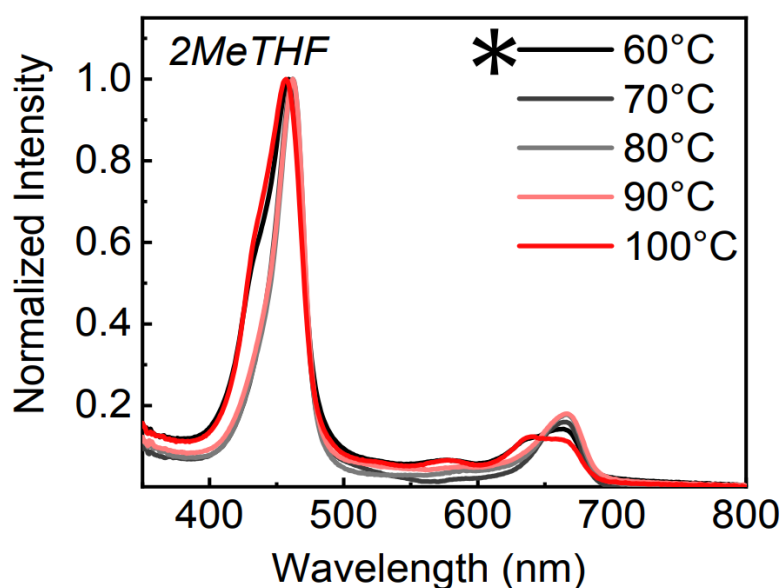
**Figure S12.** GPC trace of **PPDPP** synthesized following optimized conditions ..... 138

## Part 1: Photophysical properties



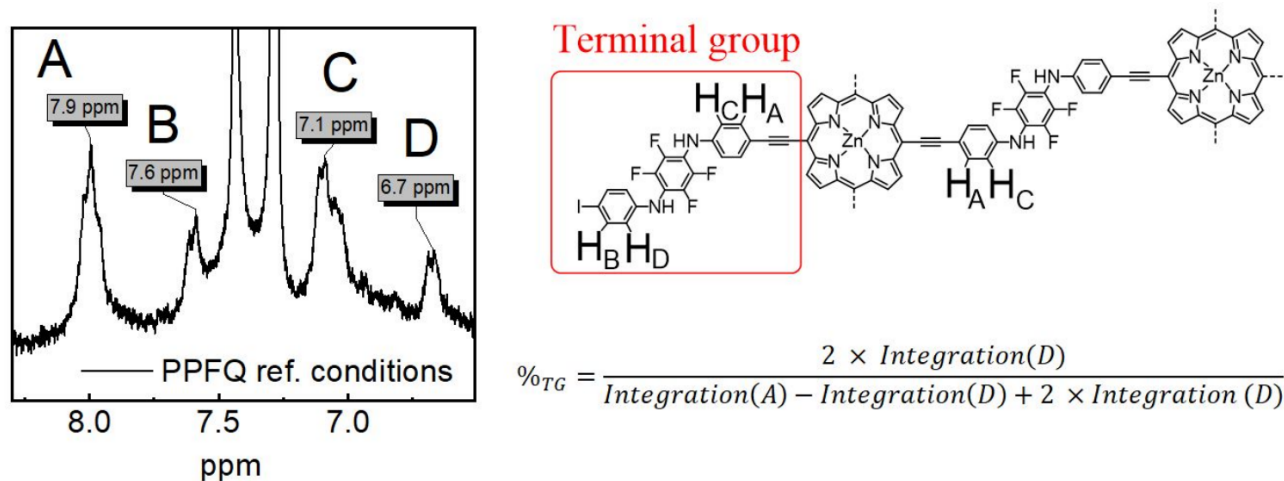
**Figure S1.** Fluorescence lifetimes of 0%Glaser PPFQ, 100%Glaser PPFQ and 33%Glaser PPFQ

**Fluorescence decays Analysis.** To fully understand the intimate process occurring in excited state of the homo-coupled polymer, the time resolved emission spectra were examined. The fluorescence lifetime ( $\tau_F$ ) decay traces ( $\lambda_{exc} = 443$  nm) probing at 675 nm for 0%Glaser PPFQ ( $\tau_F = 0.15$  ns (6%), 1.0 ns (94%)) and at 800 nm for 100%Glaser PPFQ ( $\tau_F = 0.21$  ns (19%), 0.68 ns (81%)) exhibit two components. The fluorescence decay traces of the 33%Glaser PPFQ monitored at 675 nm (i.e. associated with hetero-coupled units), exhibit no drastic changes. Conversely, the decay traces of the 800 nm emission (associated with homo-coupled units) exhibit a small increase in lifetimes ( $\tau_F = 0.36$  ns (15%), 0.84 ns (85%)). Noteworthy, this absence of significant changes in the  $\tau_F$  values of the upper energy fluorescence (hetero coupling) indicates absence of singlet-singlet energy transfers from hetero-coupled fragments to homo-coupled units, which is fully consistent with the fact that the polymer (33%Glaser) is non-conjugated.

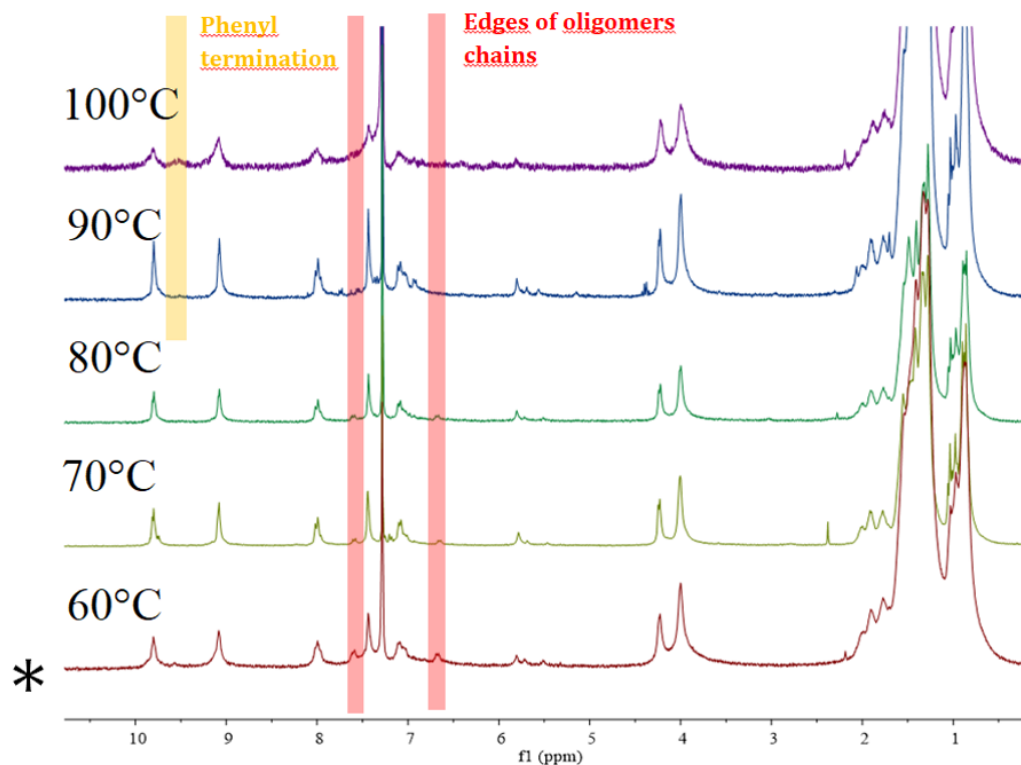


**Figure S2.** Influence of temperature on the resulting absorption properties of **0%GlaserPPFQ**. Reactions conditions: **EP** (0.40 mM), **fQI** (1 eq.), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (20 mol %) and AsPh<sub>3</sub> (1:15,Pd:As) in 33% iPr<sub>2</sub>NH in toluene at various temperatures. 18 hours of reaction. (\*Original conditions from 0%Glaser **PPFQ**)

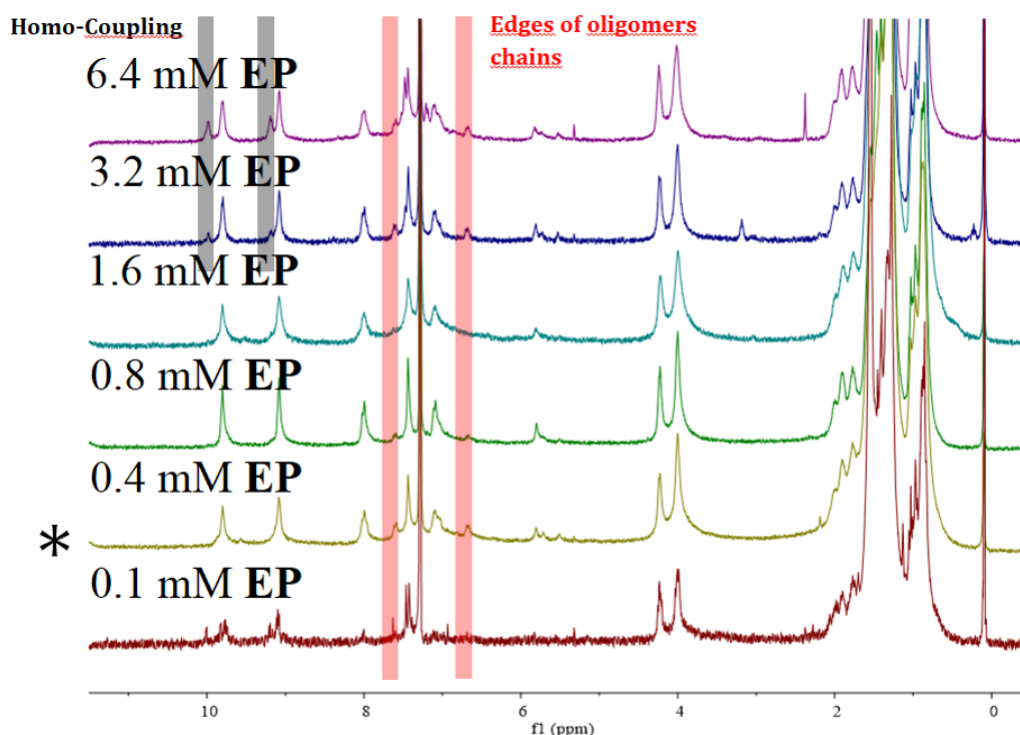
## Part 2: <sup>1</sup>H-NMR spectra



**Figure S3.** Calculation of the % of terminal fQI to total fQi %TG. Integration of peak A is corrected in the formula from a contribution of the overlapping peak of the terminal group fQI.



**Figure S4. Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz 0%Glaser PPFQ with increasing temperature.** Reactions conditions: EP (0.40 mM), **fQI** (1 eq.),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (20 mol %) and  $\text{AsPh}_3$  (1:15, Pd:As) in 33%  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  in toluene at various temperatures. 18 hours of reaction. (\*Original conditions from 0%Glaser **PPFQ**).



**Figure S5. Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz of 0%Glaser PPFQ with increasing concentrations of EP,  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  and  $\text{AsPh}_3$ .** Reactions conditions: **fQI** (1eq.),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (20 mol %),  $\text{AsPh}_3$  (1:15, Pd:As) in 33%  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  in toluene at 60°C. 18 hours of reaction. (\*Original conditions from 0%Glaser **PPFQ**)

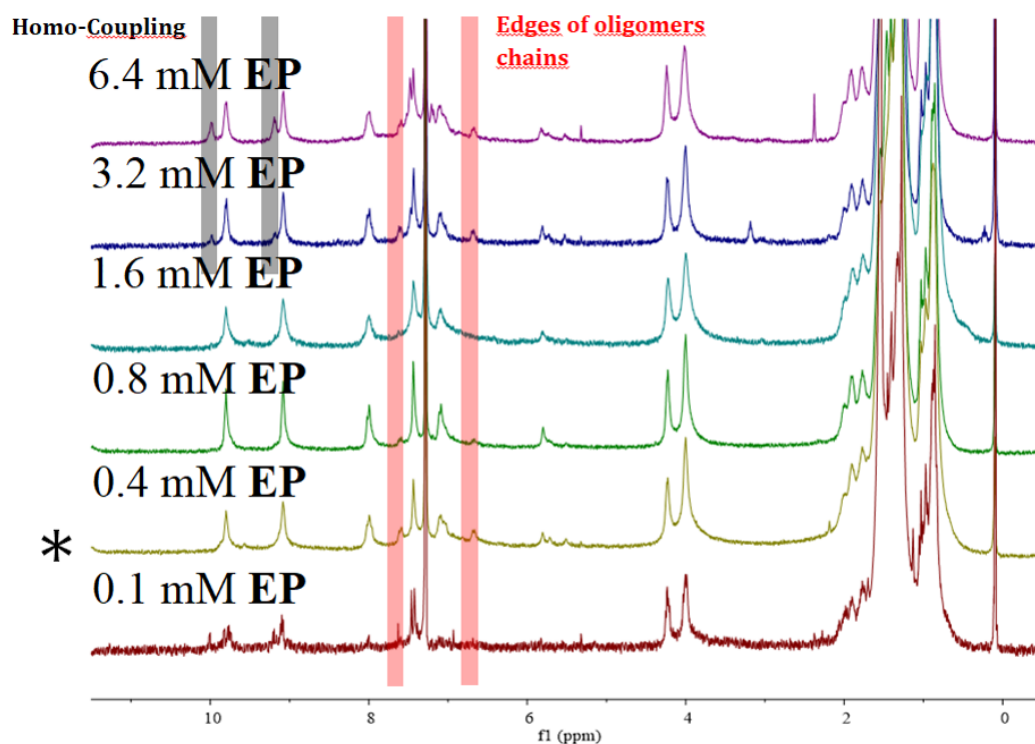


Figure S6. Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz of 0%Glaser PPFQ with increasing  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  in toluene. Reactions conditions: EP (0.40 mM), fQI (1 eq.),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (20 mol %) and  $\text{AsPh}_3$  (1:15, Pd:As) at  $60^\circ\text{C}$ . 18 hours of reaction. (\*Original conditions from 0%C

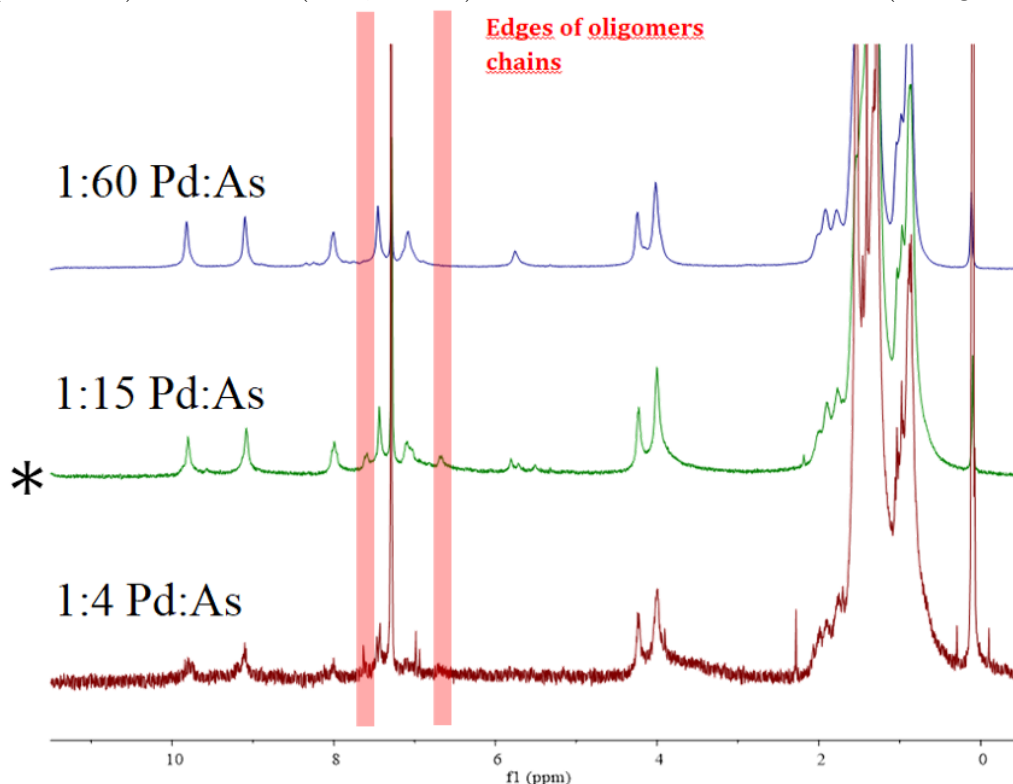
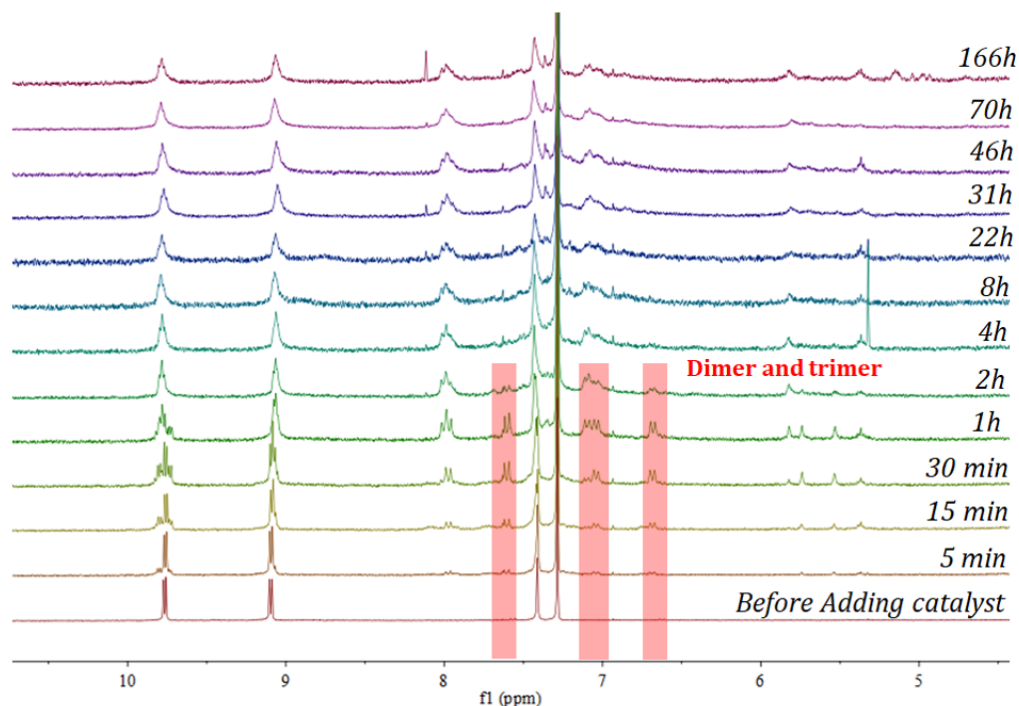


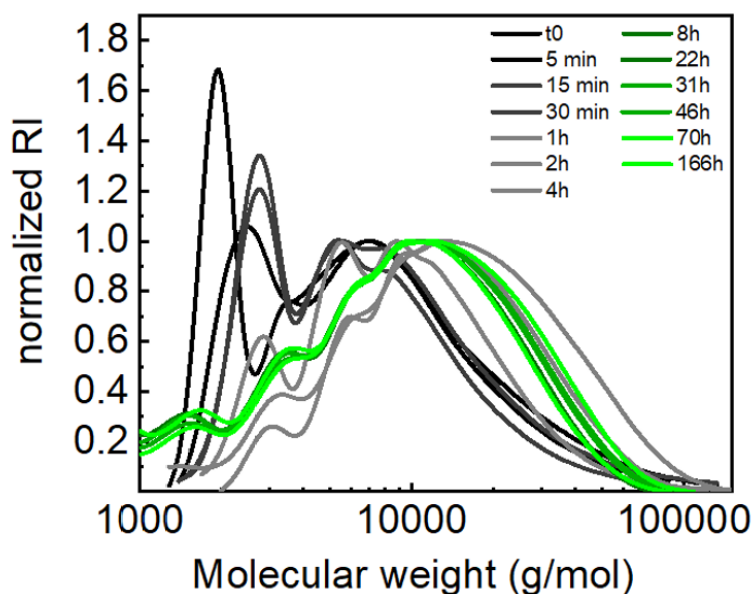
Figure S7. Evolution of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$ ) 300 MHz of 0%Glaser PPFQ with increasing  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  to  $\text{AsPh}_3$  ratio. Reactions conditions: EP (0.40 mM), fQI (1 eq.),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (20 mol %) in 33%  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  in toluene at  $60^\circ\text{C}$ . 18 hours of reaction. (\*Original conditions from 0%Glaser PPFQ)



**Figure S8.** Evolution of the polymerization of 0% Glaser PFFQ with combined optimized conditions from entry 7 and 12 from Table 2. Reactions conditions: **EP** (0.80 mM), **fQI** (1 eq.), Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (20 mol %) and AsPh<sub>3</sub> (1:15, Pd:As) in 3% iPr<sub>2</sub>NH in toluene at 60°C.

### Part 3: GPC

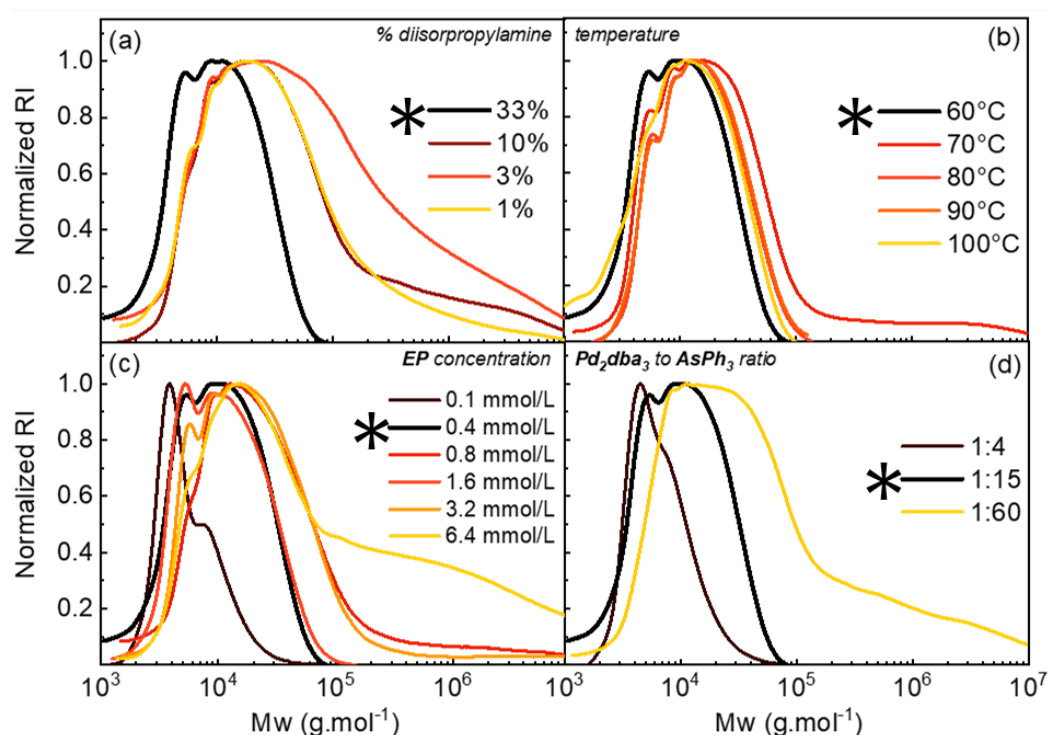
All GPC analyses in this part were performed on polymers after purifications following the general polymer purification procedure described in the experimental section.



**Figure S9.** Time evolution of the GPC chromatogram of the crude reactional mixture of 0% Glaser **PFFQ** using combined optimized parameters. RI: refractive Index.



**Concentration and diisopropylamine combined conditions.** The optimization of the reaction conditions were also performed by combining the conditions included in entries 7 and 12 of Table 2. The reaction was monitored by GPC (Figure S9) and by  $^1\text{H-NMR}$  (Figure S8). The optimum reaction time was found to be 4 hours after which no significant increase in  $M_n$  (*i.e.*  $13.0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was observed. A slight decrease in molecular weight was even observed upon increasing the reaction time. This degradation was correlated with the observation of new peaks in the amine region of the spectrum (5-6 ppm). Because these combined conditions did not provide any improvement with respect to the standard conditions (entry 1), entry 12 in Table 2 was thus defined as the optimized conditions for Glaser-Hay free Sonogashira polycondensation.



**Figure S10. PPFQ Evolution of the GPC chromatograms of 0%Glaser PPFQ:** (a) % $\text{iPr}_2\text{NH}$ , (b) temperature, (c) EP concentration and (d)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  to  $\text{AsPh}_3$  ratio. Standard reactions conditions: EP (0.40 mM), **fQI** (1 eq.),  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (20 mol %) and  $\text{AsPh}_3$  (1:15, Pd:As) in 33%  $\text{iPr}_2\text{NH}$  in toluene at  $60^\circ\text{C}$ . 18 hours of reaction. (\*Original conditions from 0%Glaser **PPFQ**)



(a)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	PDI
33%	7012	13572	1.9
10%	17051	526135	30.9
3%	18875	749557	39.7
1%	14765	193024	13.1

(b)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	PDI
60°C	7012	13572	1.9
70°C	11856	304272	25.6
80°C	10951	20563	1.9
90°C	11304	20480	1.8
100°C	5891	15511	2.6

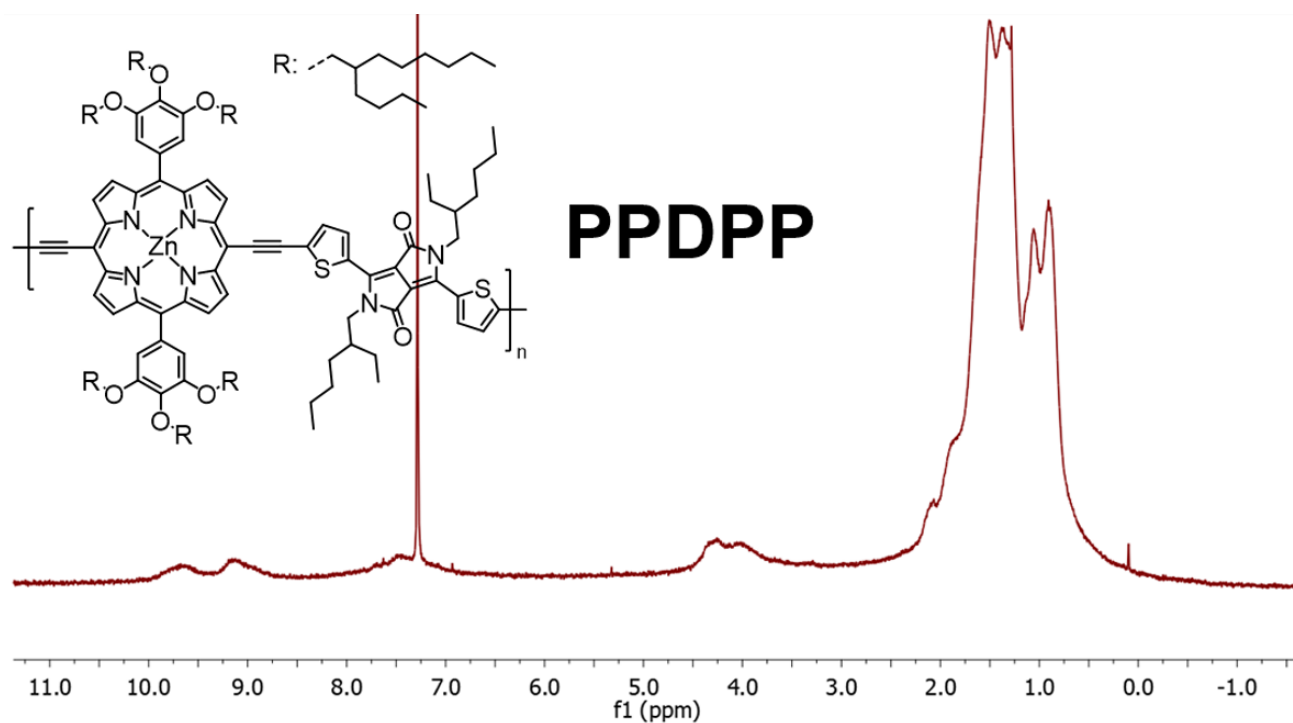
(c)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	PDI
0.1	4812	7576	1.6
0.4	7012	13572	1.9
0.8	13287	316324	23.8
1.6	8143	15576	1.9
3.2	12600	266416	21.1
6.4	20049	2520539	125.7

(d)	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	PDI
1:4	5724	8480	1.5
1:15	7012	13572	1.9
1:60	16509	768093	46.5

**Table S1. Evolution of  $M_n$ ,  $M_w$  and PDI (GPC) of 0%Glaser PPFQ with (a) %  $iPr_2NH$ , (b) temperature, (c) EP concentration (mmol.L<sup>-1</sup>) and (d)  $Pd_2dba_3$  to  $AsPh_3$  ratio.** Standard reactions conditions: EP (0.40 mM), fQI (1 eq.),  $Pd_2dba_3$  (20 mol %) and  $AsPh_3$  (1:15, Pd:As) in 33%  $iPr_2NH$  in toluene at 60°C. 18 hours of reaction. (\*Original conditions from 0%Glaser PPFQ)

#### Part 4: Application to PPDPP



**Figure S11. <sup>1</sup>H-NMR spectrum (CDCl<sub>3</sub>) of PPDPP synthesized following optimized conditions**

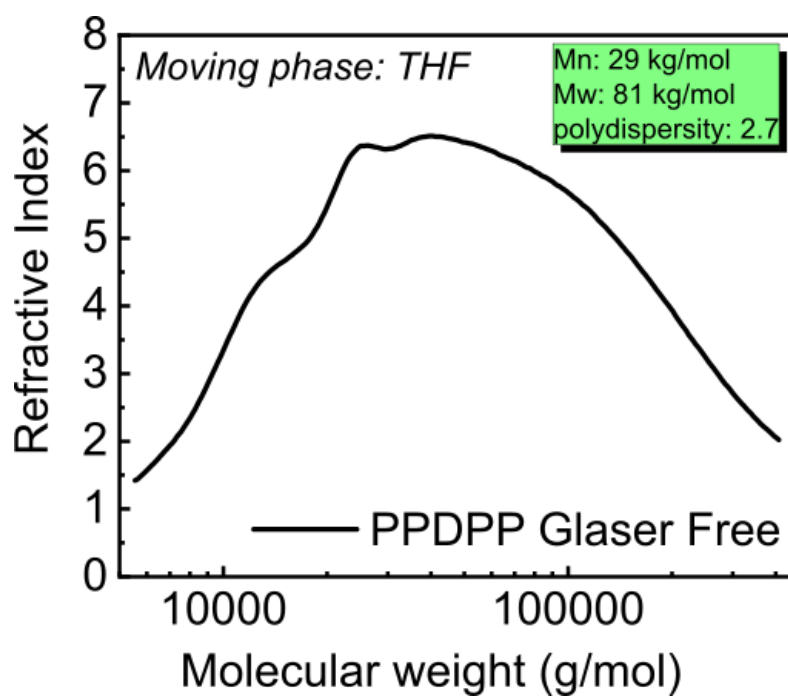


Figure S12. GPC trace of PPDPP synthesized following optimized conditions

# Chapitre 4: A 9.16% Power Conversion Efficiency Organic Solar Cell with a Porphyrin Conjugated Polymer Using a Nonfullerene Acceptor

## 4.1 Le projet

Le travail présenté dans le chapitre 4 présente les propriétés photovoltaïques d'un nouveau polymère à base d'éthynyle porphyrine (**EP**) et d'un dibromodiketopyrrolopyrrole: le **PP-PyDPP**. La structure du nouveau polymère rapporté ici prend son origine du **PPDPP**. Ce polymère avait été développé par Léo Bucher, étudiant au doctorat au laboratoire qui gradua en 2017. A l'époque, le couplage d'une éthynyle porphyrine (**EP**) et d'un dibromodiketopyrrolopyrrole avait donné le **PPDPP**. Utilisé en couple avec l'accepteur PC<sub>71</sub>BM dans la couche active, ce polymère montrait un rendement photovoltaïque de 6.44% et avait donné lieu à une publication dans *ChemPlusChem*. Ici, l'originalité de ce projet est d'utiliser la méthodologie de polycondensation développée dans le chapitre 3 garantissant un minimum d'homocouplages. Aussi la partie aromatique du motif diketopyrrolopyrrole est ici constituée de pyridine (**PyDPP**). L'utilisation de pyridines a pour but de diminuer le niveau d'énergie des HOMOs et LUMOs du polymère. Cette diminution est recommandée pour diminuer les pertes de voltages dans les cellules solaires (perte de voltage =  $E_g - e \times V_{oc}$ ) grâce à la diminution de l'énergie de stabilisation du complexe de transfert de charge intermoléculaire. Un second donneur est aussi synthétisé : le composé modèle EP-PyDPP-EP appelé **PPyP**. Au niveau des accepteurs, deux sont utilisés : un accepteur fullerene, le PC<sub>71</sub>BM et un accepteur non-fullerène, **ICzRd<sub>2</sub>**. Le but de ce chapitre suit deux axes. Le premier est de comparer les propriétés photovoltaïques du **PPPyDPP** entre un accepteur fullerène et un accepteur non-fullerènes. Le second est de comparer les performances photovoltaïques entre le composé modèle, un oligomère de trois monomères : EP-PyDPP-EP

avec les performances du polymère qui a lui une taille rapportée de  $\sim$  cinq monomères.

La première section de cet article présente une comparaison des propriétés photophysiques de **PPyDPP** et de **PPyP**. Comme attendu, ces deux macromolécules présentent les mêmes comportements photophysiques. Curieusement, les deux macromolécules présentent deux bandes d'émission séparées de 100 nm à 77K et qui sont attribuées à (1) des excitons de faibles énergies de type transfert de charges intramoléculaires et à (2) des excitons de plus hautes énergies centrés sur la porphyrine. Ces deux excitons sont désactivés par la présence de l'accepteur **ICzRd<sub>2</sub>**. La seconde partie se concentre sur les propriétés photovoltaïques. Une étude détaillée est menée sur les différences de propriétés d'extraction de charges, de mobilités d'électrons/trous, de recombinaisons par pièges ou par processus bimoléculaires ou encore des taux de générations d'excitons entre les dispositifs constitués d'accepteurs fullerènes et de non-fullerènes.

Les résultats montrent que, couplée dans une couche active avec l'accepteur **ICzRd<sub>2</sub>**, les dispositifs solaires montrent un PCE de 9.16%. Cette valeur est un record pour des polymères semi-conducteurs incluant une porphyrine dans la chaîne conjuguée. L'origine de ce record provient de la symbiose entre le spectre d'absorption du donneur : le **PPyDPP** et celui de l'accepteur : l'**ICzRd<sub>2</sub>** qui montrent des bandes d'absorption complémentaires recouvrant tout le spectre visible de la lumière de 400 à 800 nm. De plus, le bon alignement des orbitales frontières (*i.e.* faibles décalages relatifs HOMO-HOMO et LUMO-LUMO) permet un haut  $V_{oc}$  de 1.01 V. Ceci minimise les pertes de voltages à seulement 0.46 V là où 0.6-1 V sont des valeurs typiquement reportées en 2018.

Comparé à l'accepteur PC<sub>71</sub>BM, l'accepteur non-fullerène utilisé ici donne des cellules solaires avec : des moins bonnes mobilités électroniques, des moins bonnes mobilités de porteurs de charge mais, de manière contradictoire, les meilleurs courants à potentiel nul  $J_{sc}$  et voltage à courant nul  $V_{oc}$ . D'autre part, comparé au **PPyP**, le polymère **PPyDPP** montre ici des performances photovoltaïques supérieures. Elles sont attribuées à de meilleures propriétés d'absorption et de meilleurs alignements des orbitales frontières. Ce projet est une collaboration avec le Professeur Ganesh D. Sharma de l'institut de technologie chimique d'Hyderabad en Inde. Ce travail a été publié en juillet 2019 dans *ACS Applied Materials and Interfaces* par Loïc Tanguy, Prateek Malhotra, Surya Prakash Singh, Gessie Brisard, Ganesh D. Sharma, et Pierre D. Harvey. Les mesures

physiques faites sur les dispositifs solaires organiques ont été effectuées par le Professeur Ganesh D. Sharma et ses collaborateurs incluant le Docteur Prateek Malhotra et le Professeur Surya Prakash Singh. La synthèse, les mesures photophysiques et la caractérisation des matériaux ont été faites à l'Université de Sherbrooke par Loïc Tanguy. L'article a été rédigé partiellement entre Loïc Tanguy et le Prof. Ganesh D. Sharma. Le prof Pierre D. Harvey a supervisé la rédaction de l'article. La professeure Gessie Brisard a participé à la supervision des mesures électrochimiques ainsi qu'à la révision de l'article.

## 4.2 L'article publié dans *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019, 11, 31, 28078–28087

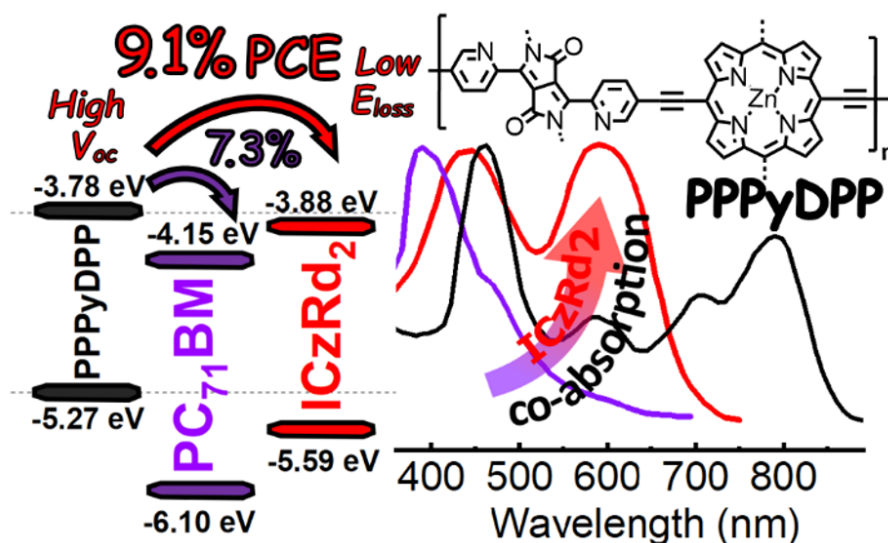
### A 9.16% Power Conversion Efficiency Organic Solar Cell with a Porphyrin Conjugated Polymer Using a Nonfullerene Acceptor

<sup>†</sup>Loïc Tanguy, <sup>‡</sup>Prateek Malhotra, <sup>°</sup>Surya Prakash Singh, <sup>†</sup>Gessie Brisard, <sup>‡</sup>Ganesh D. Sharma and <sup>†</sup>Pierre D. Harvey

<sup>†</sup>Department of Chemistry, University of Sherbrooke, 2500 bd de l'Université, Sherbrooke, QC J1K 2R1, Canada

<sup>‡</sup>Department of Physics, LNM Institute of Information Technology (Deemed to be University), Jamdoli, 302017 Jaipur, India

<sup>°</sup>Polymers and Functional Materials Division, CSIR-Indian Institute of Chemical Technology, Uppal Road, Tarnaka, Hyderabad 500007, India



#### 4.2.1 Abstract

A new low molecular weight porphyrin-based polymer, **PPPyDPP**, with pyridine capped diketopyrrolopyrroles (DPP) has been synthesized and its optical and electrochemical properties were investigated. The polymer is prepared with a low content of homo-coupling units and give a widely spread absorption from 400 to 900 nm with narrow optical band gap of 1.46 eV. The highest occupied molecular orbital, HOMO, and lowest unoccupied molecular orbital, LUMO, energy levels are respectively located at -5.27 and -3.78 eV. **PPPyDPP** was used as the electron donor, and whereas PC<sub>71</sub>BM ([6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester) and **ICzRd<sub>2</sub>** (bis(rhodanine)indolo-[3,2-b]-carbazole), a non-fullerene

small molecule, were used as acceptors for the fabrication of solution processed bulk heterojunction polymer solar cells. Overall power conversion efficiencies (PCEs) of 7.31 and 9.16 % (record high for porphyrin-containing polymers) were obtained for PC<sub>71</sub>BM and **ICzRd<sub>2</sub>**, respectively. A high  $V_{oc}$  of 1.01V and a low  $E_{loss}$  of 0.45 eV may explain this new record.

## 4.2.2 Introduction

Polymer solar cells consisting of bulk heterojunction (BHJ) structures have marked the past 24 years since the first prototype was reported by Heeger<sup>1</sup> in 1995. In comparison with the inorganic-based solar cells, the BHJ solar cells have the advantage of being light weight, industrially printable, with tunable transparency and may potentially be mechanically flexible<sup>2-8</sup>. The interest in this technology is well demonstrated by the 104 articles published on this topic. The intensive research in this area led to tremendous improvement compared to the first 2.9% PCE reported by Heeger with PCEs of 11%<sup>8</sup> and 14%<sup>9-11</sup> reported for fullerene and non-fullerene acceptors, respectively. Tandem PSCs (polymer solar cells), which are individual solar cells stacked one on top of each other with increasing band gaps and connected in series, are now reaching 17 % PCE,<sup>12</sup> which is larger than some commercial silicon-based polycrystalline solar panel. The advantage of PSCs is the limitless possibilities in molecular engineering of the active materials with infinity of potential candidates. Porphyrins are electron rich molecules and exhibit large absorptivity properties ( $\epsilon \sim 300.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) in the blue region of the solar spectrum. Combined with a poor electron acceptor in a donor-acceptor fashion (i.e. often called push-pull), it is possible to prepare broadband visible light harvesting materials. Recently, a PCE of 6.4% was reported for a conjugated porphyrin-containing polymer where a thiophene capped diketopyrrolopyrrole (DPP) as used as a  $\pi$ -acceptor.<sup>13,14</sup> During the past three years, small porphyrin molecules designed in a donor- $\pi$ -acceptor fashion have emerged in a strong position in the world of BHJ. Indeed, several PCEs ranging from 8 to 10% were reported by different groups,<sup>15-18</sup> making porphyrin a new reliable donor for organic photovoltaic. These efficiencies are interesting but up to now no conjugated polymers exhibited large PCEs so far.<sup>19-22</sup>

The  $\pi$ -acceptor group DPP is often referred as the “red Ferrari” pigment and has been a subject of interest for the past 40 years since his serendipity synthesis by Farnum et al.<sup>23</sup> This popularity is due to its high thermal stability, high emission quantum yield, record high for hole and electron mobilities,<sup>24</sup> and its relatively facile synthesis.<sup>25</sup> Extensive research has been devoted on the thiophene-capped DPPs. Conversely, much less attention has been paid on the corresponding phenyl-capped cousins due to the steric hindrance induced by the ortho-protons thus leading to the undesirable increase of the optical

gap<sup>26</sup> and decreasing the conjugation length and thus the delocalization of the exciton. Over the past few years, a new pyridine-capped DPP (**PyDPP**) has emerged and has also attracted substantial interest (26 publications and patents, see Table S1 for references). The replacement of the ortho-CH's by nitrogen-atoms minimizes the steric hindrance (thus decreasing the dihedral angle made by the pyridine and DPP planes) and increases the crystallinity of the solid (due to more favorable  $\pi$ - $\pi$  stacking).<sup>27</sup> Moreover, because pyridine is an electron withdrawing group, the HOMO and LUMO manifolds are found the most stable among the DPP-containing species.<sup>28</sup>

Energy losses ( $E_{\text{loss}} = E_g - eV_{\text{oc}}$ ) are now considered one of the main reasons for low PCEs in organic solar cells<sup>29</sup>. For an efficient harvesting of the visible light, band gap of common p-type materials ranges between 2.5 ( $\lambda = 495$  nm) and 1.5 eV ( $\lambda = 826$  nm). However,  $V_{\text{oc}}$  barely exceeds 1V leading  $E_{\text{loss}}$  commonly reported from 0.7 to 1 eV.<sup>30</sup> Based on a Jakowetz's report,<sup>31</sup> it was shown that the 0.3 eV's rule for the energy difference in LUMO's between the p-type (donor) and n-type (acceptor) components may not be the keystone for the alignment of the energy levels in organic solar cells. In fact, the delocalization of electrons' wavefunction through well-packed domains seems to be the critical parameter for their ultrafast evolution from the charge transfer state (hole-charge still at proximity) to the charge separated (holes and charges have migrated) state. Closely aligned LUMO with strongly aggregated donor/acceptor may be good enough for efficient charge separation system and a good way to decrease  $E_{\text{loss}}$ <sup>31</sup> to acceptable levels.

**PyDPP**-based polymers appear as perfect targets to apply these recommendations ought to the proven tendency for regular stacking of the DPP moiety. Indeed, with the low energy LUMO manifold and high crystallinity,<sup>32</sup> **PyDPP** can induce a decrease in LUMO gap between donor and acceptor moieties, thus limiting the losses at the interfaces due to overcompensation of the binding energy of excitons, which increases  $V_{\text{oc}}$ . This hypothesis is corroborated by a recent report on **PyDPP**-bithiophene:PC<sub>71</sub>BM solar cell system.<sup>33</sup> Moreover, **PyDPP**-based polymers exhibit ambipolar transport properties with both high electron and hole mobility,<sup>32</sup> which is convenient for charge extraction at the donor-acceptor interface.

We now report a new D-A conjugated polymer poly(porphyrinpyridindiketopyrrolopyrrole) (**PPPyDPP**; Chart 1) consisting of a zinc(II)porphyrin and **PyDPP** acting as intramolecular ethynyl-linked donor and acceptor units. The optical and electrochemical properties were evaluated. **PPPyDPP** showed a wide band absorption spectrum spreading from 400 to 850 nm with an optical bandgap of 1.46 eV, which leads to a particularly low  $E_{\text{loss}}$  of 0.45 eV. The HOMO and LUMO manifolds are

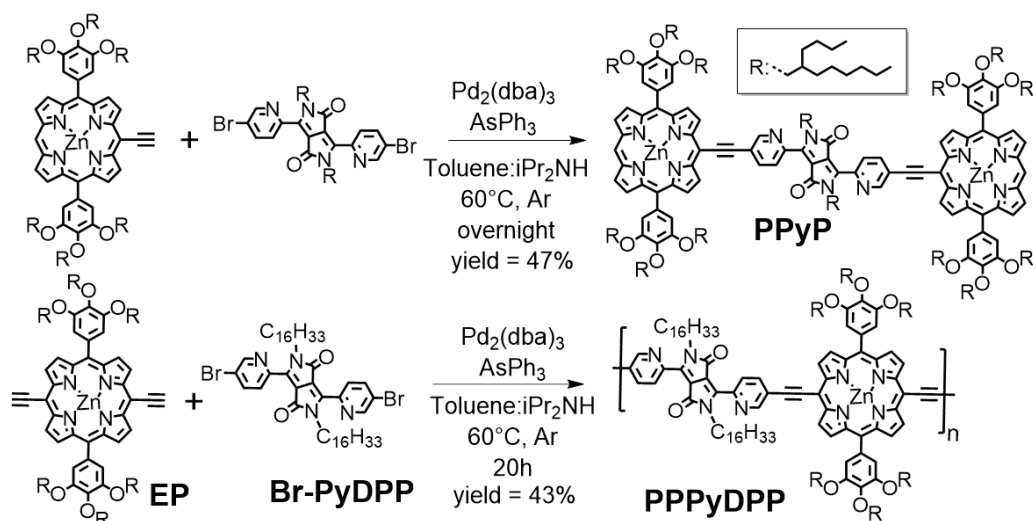


respectively placed at -5.27 and -3.78 eV. For the fabrication of solution processed BHJ PSCs, **PPyDPP** is employed as the electron donor whereas PC<sub>71</sub>BM and **ICzRd<sub>2</sub>** (a non-fullerene small molecule; Chart 1), are used as the acceptors. After optimization of the active layers (donor/acceptor weight ratios and solvent additive), PCEs of 7.31 and 9.16 % were respectively obtained for **PPyDPP**:PC<sub>71</sub>BM and **PPyDPP**:**ICzRd<sub>2</sub>**-based PSCs. The larger PCE is associated with a higher short circuit current ( $J_{sc}$ ) and open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) in the former device.

### 4.2.3 Results and discussion

**Synthesis and characterization.** The synthesis of **PPyDPP** was performed by coupling zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-bis(ethynyl)porphyrinate (EP) and 3,6-bis(5-bromopyridin-2-yl)-2,5-dihexadecylpyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (**Br-PyDPP**) through a Sonogashira process using Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> and AsPh<sub>3</sub> as catalysts<sup>34</sup> (Scheme 1). The undesired competitive Glaser homo-coupling is the main disadvantage of the Sonogashira coupling where “defects” (i.e. C≡C-porphyrin-C≡C-C≡C-porphyrin-C≡C-) are introduced in the polymer chain. Consequently, a previously reported procedure that guarantees a minimum amount of intramolecular homo-coupling was employed, which involves the use of a 33% content of diisopropylamine in toluene for the synthesis.<sup>34</sup> The resulting polymer, **PPyDPP**, exhibits a rather low average molecular weight in number,  $M_n$ , of 8600 and a polydispersity index,  $\bar{D}$ , of 2.4 (GPC, Figure S1). This is explained by the necessary high quantity of diisopropylamine, which turns out to be a poor solvent for the polymer, thus preventing its growth. The coupling between EP and **Br-PyDPP** was also confirmed by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy (Figure S2), which demonstrates the presence of both of the EP and **PyDPP** fragments on the same macromolecule. In addition, a model compound of the type Porphyrin-**PyDPP**-Porphyrin (**PPyP**) was also synthesized in order to help with the spectral assignment (below). The planarity of the junction between EP and **PyDPP** was also confirmed using DFT calculations. An optimization using a THF solvent field led to a highly conjugated **PPyP** unit with no steric hindrance that may impede the good  $\pi$ -conjugation of the system (Figure S3).

**Absorptions properties and energy levels.** The absorption spectrum of **PPyDPP** (Figure 1a) exhibits the expected spectral features associated with a porphyrin-DPP assembly,<sup>35</sup> where the intense diethynylporphyrin (EP) Soret band is noted at 450 nm and the **PyDPP** absorption appears as a broad signal in the same region expected of the Q-bands at 560 nm (Figure 1a). These assignments are based upon the spectral similarities with a related polymer (**PPDPP**<sup>13</sup>) where a thiophene replaces the pyridine moiety. In addition, an intramolecular charge transfer (ICT) band is also observed at 702

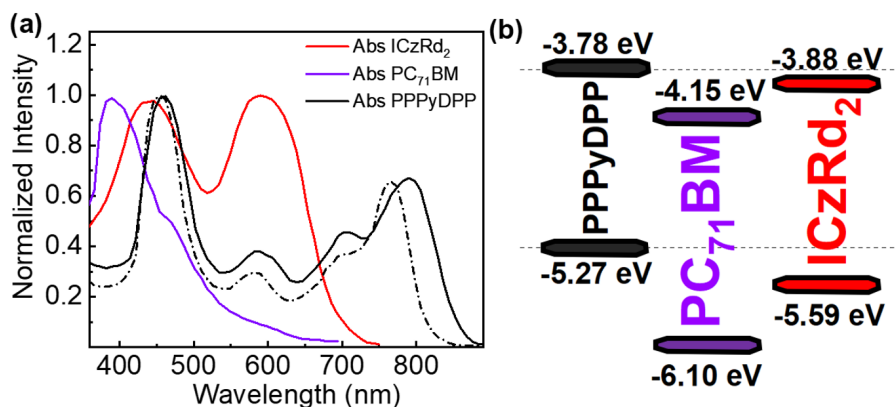


**Scheme 1.** Synthesis of **PPyP** and **PPPyDPP**

nm, which is most likely due to an electronic transition between the electron rich porphyrin unit and the electron attractor group **PyDPP**.<sup>36</sup> In the solid state, the ICT band evolves and a strong feature at 770 nm appears. This spectral evolution is associated with an expected intermolecular  $\pi$ -stacking, ought to a DPP-driven aggregation phenomenon.<sup>37</sup> In comparison with PPDPP<sup>13</sup> polymers, **PPyDPP** aggregation absorption band exhibits a two-fold decrease relative to the ICT band in relative intensity of the aggregation induced absorption band (at 770 nm). This change in spectral signature is due to the pyridine moiety of the **PyDPP** unit inducing an increase in electron density of the DPP unit thus causing a decrease in polarity of the donor-acceptor dyad of the oligomers, which induces a decrease of the strength of the intermolecular interactions in solution. This hypothesis is well-demonstrated from the comparison of the position of this ICT band of **PPPyDPP** in solution and as thin film; the latter is significantly more red-shifted. The resulting optical band gap is 1.46 eV.

PC<sub>71</sub>BM exhibits an absorption band at 390 nm extending to 700 nm. Concurrently, the non-fullerene electron acceptor **ICzRd<sub>2</sub>** exhibits strong absorption at 590 nm extending to 750 nm. The absorption signatures of **PPPyDPP** and **ICzRd<sub>2</sub>** are complementary to each other and the **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** active layer exhibits a wide absorption covering from 350 nm to 900 nm, which is beneficial for the light harvesting ability and J<sub>sc</sub> of PSCs.

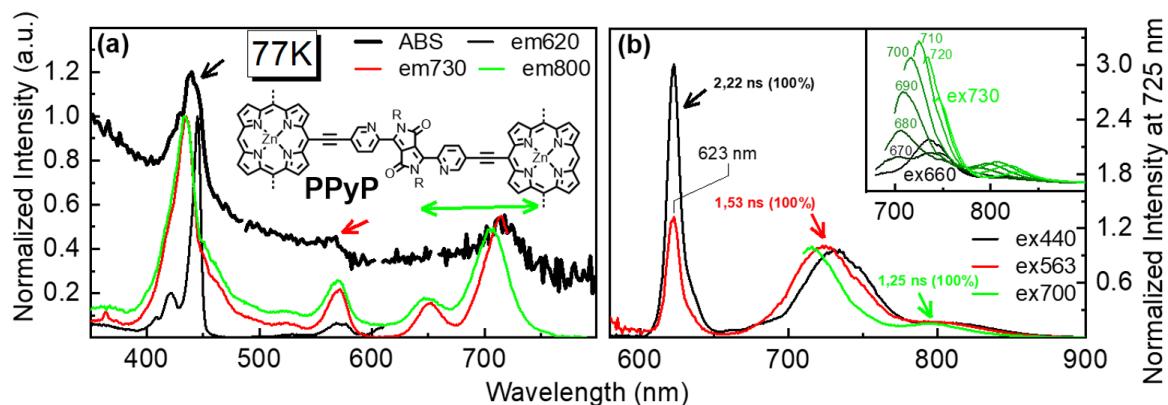
The HOMO/LUMO energy levels of the PC<sub>71</sub>BM and **ICzRd<sub>2</sub>** are -6.10/-4.15 and -5.59/-3.88 eV,<sup>38</sup> respectively (as shown in Figure 1b). The LUMO and HOMO offsets between **PPPyDPP** and PC<sub>71</sub>BM are greater than the threshold value (0.3 eV) for efficient exciton dissociation and charge transfer at **PPPyDPP**/PCBM interfaces in active layer. Therefore, these processes are predicted to be efficient in



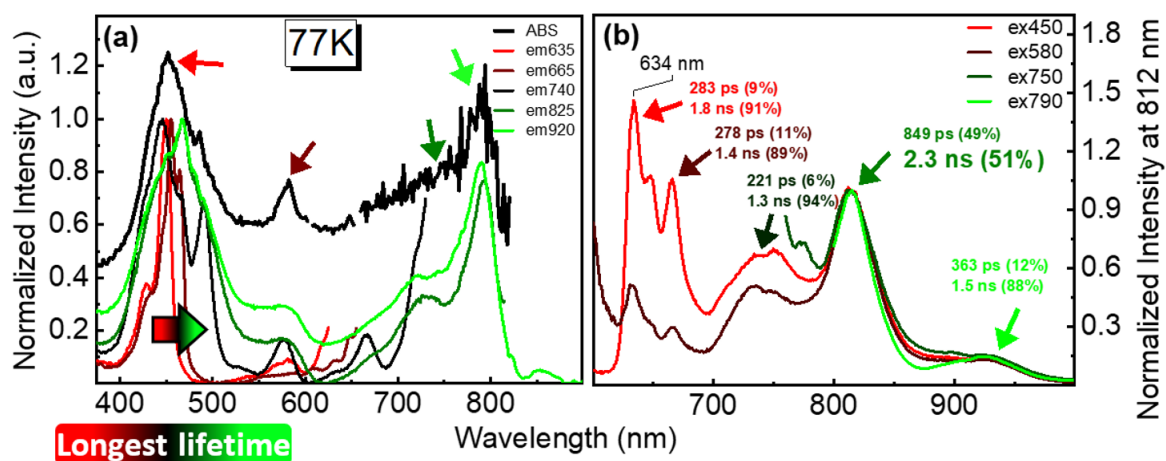
**Figure 1.** Solid state absorptions of **ICzRd<sub>2</sub>** (red), **PC<sub>71</sub>BM** (violet) and **PPPyDPP** (black) in solid state (plain line) and THF (dotted line) (a) and energy band diagram of the **PPPyDPP**, **PC<sub>71</sub>BM** and **ICzRd<sub>2</sub>** (b)

this active layer but likely at the expense of greater  $E_{\text{loss}}$ . The HOMO offset between **PPPyDPP** and **ICzRd<sub>2</sub>** is also greater than the threshold value. Therefore, efficient hole transfer from the HOMO of **ICzRd<sub>2</sub>** to the HOMO of **PPPyDPP** is feasible. However, the LUMO offset between **PPPyDPP** and **ICzRd<sub>2</sub>** (0.10 eV) is less than the threshold value, but as suggested in recent literature,<sup>39</sup> low offsets are the next objective to be met in order to decrease  $E_{\text{loss}}$ . Indeed, it was recently demonstrated that such an offset value is sufficient for electron transfers in non-fullerene PSCs.<sup>40</sup>

**Excited state lifetimes.** Prior to describe the absorption and excited behavior of **PPPyDPP**, the model compound **PPyP** was analyzed at 77 K (Figure 2) and 298 K (Figure S4). The emission spectra of **PPyP** exhibit three different emission bands (623, ~725 and ~800 nm) more or less enhanced depending on the excitation wavelength. The former signal is a localized fluorescence of the zinc(II)porphyrin unit ( $S_n \rightarrow S_0 + h\nu$ ;  $n > 1$ ) associated with its Q-band near 610 nm (black trace;  $\tau_F$  in the ns timescale), whereas the ~725/800 nm band is the ICT fluorescence ( $S_n \rightarrow S_0 + h\nu$ ;  $\tau_F$  also in the ns timescale). This dual emission behavior (upper and lower energy excited states) is rare but not uncommon. For example, the conjugated push-pull polymer ([Pt]-(**AQI**(BMPA)))<sub>n</sub> ([Pt] = *trans*-bis(ethynylbenzene)-bis(tributylphosphine)platinum(II) = donor; **AQI** = anthraquinone diimine = acceptor; BMPA = bis(para-methoxyphenyl)amine)) exhibits an ICT fluorescence at 650 nm ( $\tau_F \leq 8$  ps; at both 77 and 298 K) and a localized triplet emission from the [Pt] moiety at 450 nm ( $\tau_P = 1.46$  and  $61.8 \mu\text{s}$  at 77 K).<sup>41</sup> The ICT fluorescence band of **PPyP** red-shifts upon moving to excitation wavelength to the red (inset, figure 1b), and the emission decay traces also indicate a slight variation of the fluorescence decay traces (and consequently  $\tau_F$ ). These species are due to the presence aggregated (**PPyP**)<sub>n</sub> of various dimensions in solution. Noteworthy, aggregation of DPP-containing species is common.<sup>42</sup>



**Figure 2.** PPyP in 2-MeTHF at 77 K (see Figure S4 for 298 K data) (a) Comparison of the absorption spectrum with normalized excitation spectra ( $\lambda_{\text{em}} = 620, 730, 800$  nm). (b) Fluorescence spectra normalized at  $\sim 725$  nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 440, 563, 700$  nm) and lifetimes (the decays are placed in Figure S5). Inset: evolution of the ICT fluorescence band at  $\lambda_{\text{exc}}$  varying from 660 to 700 nm.



**Figure 3.** (a) Comparison of the absorption spectrum with the normalized excitation spectra of PPPyDPP in 2-MeTHF at five emission wavelengths (note that a 0.25 intensity added to the absorption spectrum for sake of clarity) of PPPyDPP. (b) Fluorescence spectra and lifetimes of PPPyDPP in 2-MeTHF at 77 K at different excitation wavelengths. The fluorescence decays are provided in Figure S7.

The fluorescence spectra of PPPyDPP in 2-MeTHF is reminiscent of that for its model compound PPyP and also exhibits two types of emissive species: a localized fluorescence of the zinc(II)porphyrin unit in the 620-700 nm window, and an ICT fluorescence in the 700-950 nm range (Figure 3 at 77 K; Figure S6 at 298 K). The localized fluorescence bands of the zinc(II)porphyrin unit exhibit three sharp features (at 77 K), which are associated with the presence of oligomers as expected (conjugated dimer, trimer, tetramer, etc., see the GPC data above). The ICT fluorescence region exhibits a behavior that is also reminiscent of the presence of oligomers of various lengths and of aggregates. Consequently, the

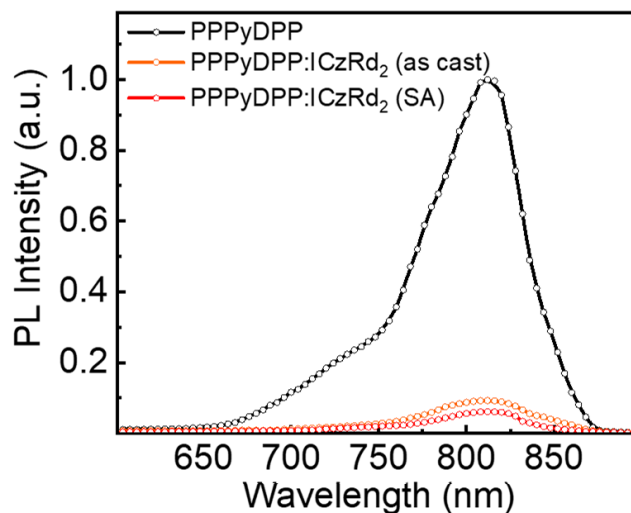
$\tau_F$  values vary depending on the species analyzed but their corresponding fluorescence decay traces are multi-exponential. This latter feature is to be expected when considering the possibility of singlet-singlet energy transfer between oligomers of different dimensions are stacked within the same aggregate.

No further studies were performed on the effect of aggregations nor the energy transfer processes occurring within the aggregates, since first, this was not the goal of this investigation, and second, the nature of the aggregates is bound to be very poorly defined in this work (again  $\Phi = 2.4$  for **PPPyDPP**). However, the presence of aggregations in solution was insightful for what is to be expected in films. More importantly, the key finding is that two long-lived “excited states” have been clearly identified as candidates for photo-induced electron transfers: first a zinc(II)porphyrin-localized  $S_n$  state and second, an ICT state, both exhibiting excited state lifetimes ranging from 200-500 ps (quenched components) and 1.2-2.2 ns (unquenched components). These lifetimes are clearly long enough to secure photo-induced electron transfer between a porphyrin-containing species and an electron acceptor such as PC<sub>71</sub>BM, which in this case generally occurs in the 1-40 ps time scale (as measured from the rise time depicted in the transient absorption spectra of PCBM<sup>•-</sup>) when using structurally addressable models.<sup>43-45</sup>

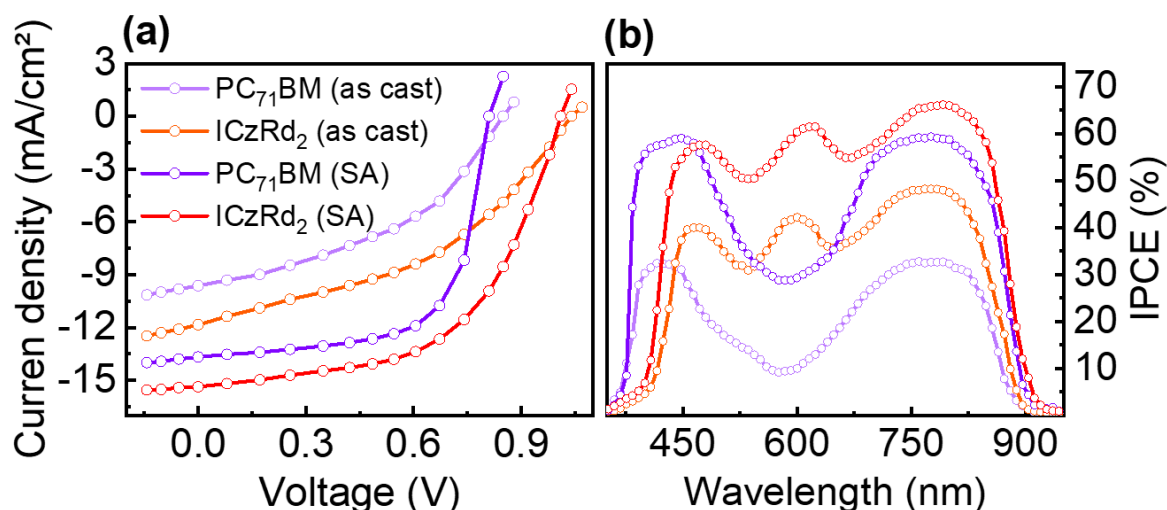
**Fluorescence quenching.** The manifestation of fluorescence is a convenient probe for excitons in polymer blends. In order to extract information on their dissociation and hole/charge migration in the **PPPyDPP: ICzRd<sub>2</sub>** blend, the fluorescence spectra of the pristine **PPPyDPP** and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** thin films ( $\lambda_{exc} = 450$  nm) have been examined (Figure 4). The pristine **PPPyDPP** exhibits an intense emission peaking at 812 nm, which is quasi-identical to what is observed in solution at 77 and 298 K. Moreover, an obvious shoulder spreading from 650 to 775 nm is also depicted, which attests the presence of zinc(II)porphyrin-localized  $S_n$  and ICT fluorescence.

Concurrently, this fluorescence signal (both peak and shoulder) is strongly quenched for **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** blended thin film, indicating that both exciton dissociation and electron transfer are feasible in the active layer. This feature is interesting since the LUMO offset is lower than the generally accepted threshold value (0.3 eV). Upon addition of solvent (SA-processed **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** thin film with THF; note that THF, a non-halogenated solvent was used for its low toxicity, its relatively low boiling point and for its good performance in film formation, see Experimental Section for detail), the fluorescence quenching is more accentuated, indicating that the exciton dissociation and electron transfer processes are more efficient. This desired behavior is beneficial for the  $J_{sc}$  of the resultant PSCs.

**Photovoltaic properties.** Polymer solar cells were prepared to investigate the photovoltaic performance using **PPPyDPP** as the electron donor (D) and a common fullerene derivative (PC<sub>71</sub>BM) or a



**Figure 4.** Fluorescence spectra of pristine **PPPyDPP** (black) and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** thin film (as cast (orange) and with solvent additive (red)). The spectra are uncorrected for optical and detector set-up.



**Figure 5.** J-V characteristics under illumination (a) and IPCE spectra of the PSCs for different active layers (b).

non-fullerene small molecule (**ICzRd<sub>2</sub>**) as electron acceptors (A) using the conventional device structure ITO/PEDOT:PSS/**PPPyDPP**:(**PC<sub>71</sub>BM** or **ICzRd<sub>2</sub>**)/PFN/Al. **ICzRd<sub>2</sub>** used as non-fullerene small molecule acceptor, exhibits a wide bandgap as its absorption band spreads from 500 nm to 700 nm. Moreover, the HOMO and LUMO energy levels of **ICzRd<sub>2</sub>** are respectively located at -5.59 and -3.88 eV.<sup>38</sup> These manifolds match suitably well those of **PPPyDPP** providing a low LUMO<sub>D</sub>/LUMO<sub>A</sub> offset of 0.10 eV and an adequate HOMO<sub>D</sub>/HOMO<sub>A</sub> offset of 0.32 eV, for exciton dissociation and electron transfer. The photovoltaic performances were first optimized by varying the electron donor to acceptor weight ratios in the BHJ active layers, which were also made using THF as solvent. Best performances

were achieved for 1:2 and 1:1.5 **PPPyDPP**:PC<sub>71</sub>BM and **PPPyDPP**:**ICzRd<sub>2</sub>**, respectively. The PSCs based on the as cast optimized active layer with **PPPyDPP**:PC<sub>71</sub>BM and **PPPyDPP**:**ICzRd<sub>2</sub>** blends gave overall PCEs of 3.93 % ( $J_{sc} = 9.63 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.85 \text{ V}$  and  $FF = 0.48$ ) and 5.30 % ( $J_{sc} = 11.86 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 1.04 \text{ V}$  and  $FF = 0.43$ ), respectively (Table 1 and Figure 5a).

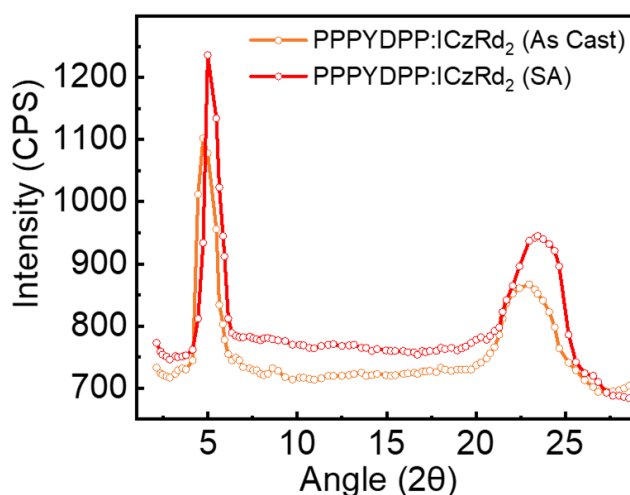
**Table 1. Photovoltaic parameters of PSCs based on different active layers.**

Active layer	$J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$V_{oc} \text{ (V)}$	FF	PCE (%)
<b>PPyP</b> :PC <sub>71</sub> BM (as cast)	8.36	0.89	0.46	3.42
<b>P</b> <sup>b</sup> :PC <sub>71</sub> BM (as cast)	9.63	0.85	0.48	3.93 (3.86) <sup>a</sup>
<b>P</b> : <b>ICzRd<sub>2</sub></b> (as cast)	11.86	1.04	0.43	5.30 (5.24) <sup>a</sup>
<b>PPyP</b> :PC <sub>71</sub> BM (SA)	12.03	0.84	0.62	6.26
<b>P</b> :PC <sub>71</sub> BM (SA)	13.68	0.81	0.66	7.31 (7.24) <sup>a</sup>
<b>P</b> : <b>ICzRd<sub>2</sub></b> (SA)	15.37	1.01	0.59	9.16 (9.07) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Average of 8 devices; <sup>b</sup>P = **PPPyDPP**

Interestingly, both values of  $J_{sc}$  and  $V_{oc}$  for the **ICzRd<sub>2</sub>**-based PSCs are higher than that for PC<sub>71</sub>BM counterpart. The higher value of  $J_{sc}$  may be related to the broader absorption profile of the **PPPyDPP**:**ICzRd<sub>2</sub>** film in comparison with that for **PPPyDPP**:PC<sub>71</sub>BM i.e. more excitons are generated in the former active layer. The incident photon to current conversion efficiency spectra of the PSCs are shown in Figure 5b. The IPCE response for **ICzRd<sub>2</sub>**-based PSC is broader than that for PC<sub>71</sub>BM, indicating that the wider IPCE spectrum is beneficial for the increase in photon harvesting ability, which results in improved  $J_{sc}$ . The larger  $V_{oc}$  value for the **ICzRd<sub>2</sub>**-based PSC is attributed to the higher energy of the ICT state of **ICzRd<sub>2</sub>** (1.39 eV) compared to the one of PCBM (1.12 eV). This offset is known to be proportional to  $V_{oc}$  and an ohmic contact is present at electrodes interfaces. However, the FF of the **ICzRd<sub>2</sub>**-based PSC is smaller than that for PC<sub>71</sub>BM counterpart. This may be related to the lower values of hole and electron mobilities in the **PPPyDPP**:**ICzRd<sub>2</sub>** active layer as compared to **PPPyDPP**:PC<sub>71</sub>BM counterpart as discussed below. We have also measured the photovoltaic parameters of **PPyP**:PC<sub>71</sub>BM (as cast as well as with SA) based PSCs and showed overall PCE of 3.42 % ( $J_{sc} = 8.36 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.89 \text{ V}$  and  $FF = 0.46$ ) and 6.26 % ( $J_{sc} = 12.03 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.84 \text{ V}$  and  $FF = 0.62$ ), using as cast and SA based active layer, respectively. The higher value of  $V_{oc}$  for the PSCs based on **PPyP** may be related to the deeper HOMO energy level of **PPyP** (-5.31 eV) as compared to **PPPyDPP** (-5.27 eV) whereas the lower value of  $J_{sc}$  may be related to the narrower optical absorption profile of **PPyP** as compared to **PPPyDPP**.

**Morphology of the blend.** The SA-processing was found to be one critical parameter for the module performance. The lower PCE values for the as cast PSCs are rather moderate mainly due to the low values of  $J_{sc}$  and FF, which may be related to a poor morphology known to hamper exciton dissociation and charge migration in the active layer. In order to achieve a favorable morphology, various approaches such as thermal annealing,<sup>46-48</sup> solvent additive,<sup>49,50</sup> and solvent vapor annealing<sup>51,52</sup> have been employed. Solvent additive is one of the most effective ways to organize the morphology of active layer and to increase the overall PCE of PSCs.<sup>53, 54</sup> A non-aromatic solvent additive, 1,8-diiodooctane (DIO), was used owing to its high boiling point and selective solubility for both PC<sub>71</sub>BM and **ICzRd<sub>2</sub>**. The active layers were optimized using 3 % (V/V) DIO in host solvent, i.e. solvent additive (SA). The J-V characteristics under illumination of the PSCs based on the optimized active layers are shown in Figure 5a and the photovoltaic parameters are compiled in Table S1. After SA-processing, the PCE of the PSCs based on **PPPyDPP**:PC<sub>71</sub>BM and **PPPyDPP**:**ICzRd<sub>2</sub>** improved up to 7.31 % and 9.16 %, respectively. The improved PCE is mainly due to the increased values of both  $J_{sc}$  and FF and related to the higher exciton generation rate and dissociation and improved charge transport in the active layer towards the electrodes after employing the SA-processing. The values of IPCE for the PSCs based on the active layer processed by SA-processing are higher than that for as cast counterparts indicating that the photo-generated current is increased in former devices. The  $J_{sc}$  values estimated from the integration of IPCE spectra for the PSCs based on optimized **PPPyDPP**:PC<sub>71</sub>BM and **PPPyDPP**:**ICzRd<sub>2</sub>** are 13.61 mA/cm<sup>2</sup> and 15.29 mA/cm<sup>2</sup>, respectively, and are consistent with the values observed in the J-V characteristics of the devices under illumination.



**Figure 6.** X-ray diffraction patterns of as cast and SA-processed blend thin films.

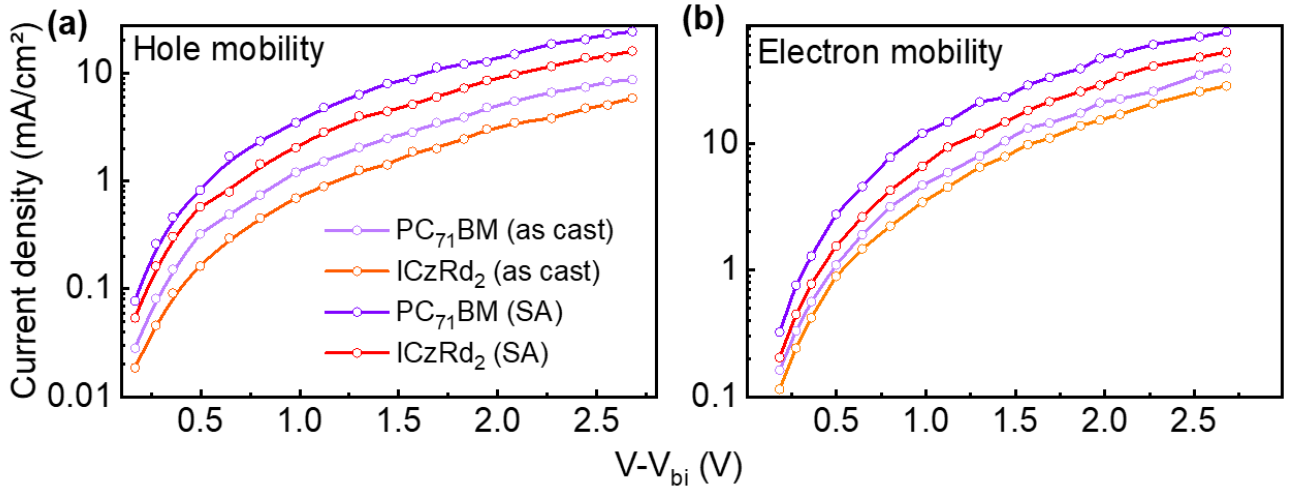
In order to obtain information on the influence of SA on the molecular packing and ordering in the



blend thin film, the X-ray diffraction patterns were recorded on an as cast and SA-processed thin films of **PPPyDPP:ICzRd2** (Figure 6). The as cast blend exhibits a peak at  $2\theta = 4.72^\circ$  corresponding to the lamellar d-spacing (100) and another peak at  $2\theta = 23.12^\circ$  corresponding to  $\pi$ - $\pi$  stacking (010). These d-lamellar d-spacing and  $\pi$ - $\pi$  stacking are  $\sim 2.0$  nm and 0.413 nm wide, respectively. Conversely, the SA-processed blend exhibits the corresponding lamellar and  $\pi$ - $\pi$  stacking peaks at  $2\theta = 4.98^\circ$  and  $23.87^\circ$ , respectively, and the estimated values of d-spacing and  $\pi$ - $\pi$  stacking distance are decreased to 1.89 nm and 0.398 nm, respectively. The coherence crystalline length (CCL) values in the as cast blend are 10.29 nm and 4.26 nm for lamellar and  $\pi$ - $\pi$  stacking, respectively, whereas for SA-processed counterpart, these values are 15.23 nm and 5.22 nm, respectively. The intensities of both the peak are enhanced for the SA-processed film, indicating that the crystallinity of the film is increased, leading to the more favorable nanoscale morphology for charge transport towards their respectively electrode.

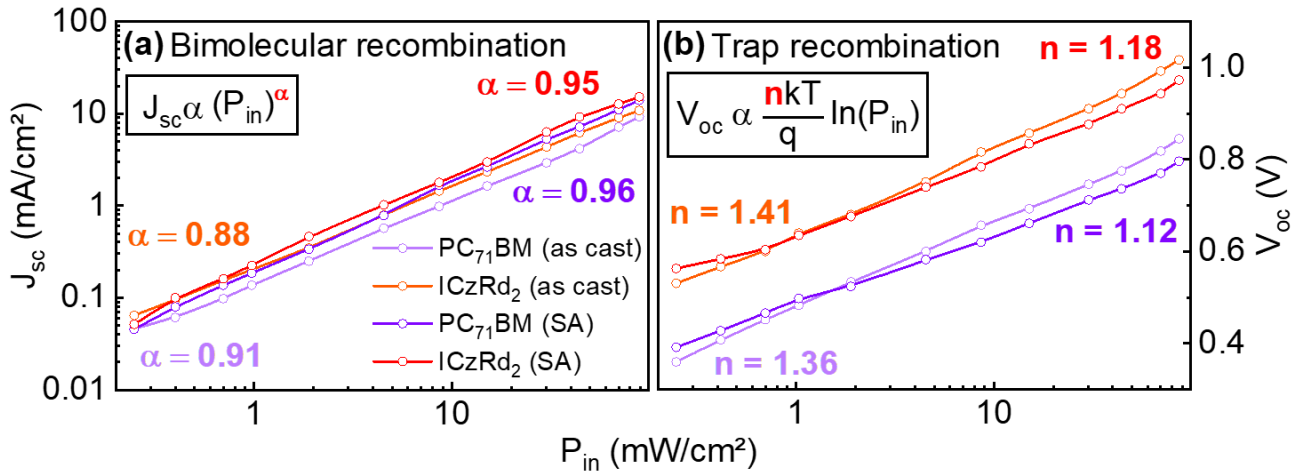
**Electron/hole mobilities.** The  $J_{sc}$  and FF values are governed by the charge transport in the active layer towards the electrodes and by the hole/electron mobilities of the active layers. Therefore, hole/electron mobilities in the as cast and SA-processed BHJ active layers were measured using the space charge limited current (SCLC) model. In order to measure the hole and electron mobilities in the active layers, hole only (ITO/PEDOT:PSS/active layer/Au) and electron only (ITO/Al/active layer/Al) devices were built and their J-V characteristics in the dark were recorded (Figure 7). The hole/electron mobilities for as cast **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** are  $9.67 \times 10^{-5} / 2.39 \times 10^{-4}$  and  $6.94 \times 10^{-5} / 2.15 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs, respectively. However, after SA-processing of the **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** thin films, the hole and electron mobilities increased to  $1.96 \times 10^{-4} / 2.45 \times 10^{-4}$  and  $1.34 \times 10^{-4} / 2.21 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs, respectively. Due to the smaller  $\pi$ - $\pi$  stacking distance induced by SA-processing, the charge transport improved, leading to an increase in FF and  $J_{sc}$  values, resulting in enhanced PCEs. The hole and electron mobilities are higher for the **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** blends compared to those for the **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** and appears to be the reason for the lower FF values for the **ICzRd<sub>2</sub>**-based PSCs.

**Carrier recombination.** The kinetics of the charge carrier recombination in the PSCs were also investigated via the dependence of  $J_{sc}$  and  $V_{oc}$  with illumination intensity ( $P_{in}$ ; Figures 8a and 8b, respectively). The relationship between  $J_{sc}$  and  $P_{in}$  can generally be described by the power law i.e.  $J_{sc} \propto (P_{in})^\alpha$ , where  $\alpha$  is the power exponent and represents the degree of bimolecular recombination in the PSCs.<sup>55</sup> The  $\alpha$  values for as cast **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** based PSCs are respectively 0.91 ( $\pm 0.004$ ) and 0.88 ( $\pm 0.003$ ) indicating that charge transport is dominated by bimolecular recombination. Conversely, when the PSCs include SA-processing,  $\alpha$  values of  $\sim 0.96$  ( $\pm 0.003$ ) and



**Figure 7.** Dark J-V characteristics of hole (a) and electron (b) only devices based on different active layers.

$\sim 0.95$  ( $\pm 0.004$ ) are obtained for the **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>**-based PSCs, respectively, indicating that SA-processing assists in suppressing the bimolecular recombination, leading to improved FF values. Moreover, the fact that the  $\alpha$  value for the PC<sub>71</sub>BM-based PSCs is higher than that for the **ICzRd<sub>2</sub>** counterpart is consistent with the corresponding trend in FF values.

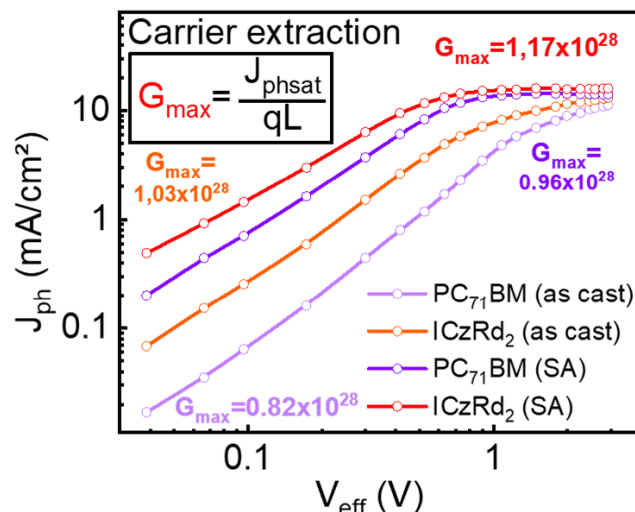


**Figure 8.** Variation of (a)  $J_{sc}$  and (b)  $V_{oc}$  with illumination intensity for PSCs based on different active layers.

The variation of  $V_{oc}$  with  $P_{in}$  also provides information on the recombination at open circuit conditions (Figure 8b) and is described as  $V_{oc} \propto (nkT/q)\ln(P_{in})$ , where  $k$ ,  $T$  and  $q$  are Boltzmann's constant, temperature in Kelvin and elementary charge, respectively. When the value of  $n$  is close to unity, then the trap free recombination is the dominant process, whereas when it is close to 2, then the trap-assisted

recombination mainly operates. The values of  $n$  for the devices based on **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** (as cast), **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** (as cast), **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** (SA) and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** (SA) are 1.36, 1.41, 1.12 and 1.18, respectively. The value of  $n$  for the devices built with SA-processing is lower than that for as cast counterpart, indicating that the trap-assisted recombination is significantly suppressed and hence exhibit improved  $J_{sc}$  and FF values.

**Carrier extraction.** To obtain more insight on the efficiency of carrier extraction, the variation of the photocurrent ( $J_{ph}$ ) with effective voltage ( $V_{eff}$ ) was then investigated (Figure 9). The  $J_{ph}$  is described here as  $J_{ph} = J_L - J_D$ , where  $J_L$  and  $J_D$  are respectively the photocurrent observed under illumination and in the dark. The PSCs based on as cast active layers do not exhibit any saturation regime even at the highest value of  $V_{eff}$  (Figure 9). This feature indicates that the internal electric field is not sufficiently high to sweep out the charge carriers towards electrode and dominance of bimolecular recombination may be attributed to unfavorable nanoscale morphology of the as cast active layer and also unbalanced charge transport. However, the SA-processed PSCs exhibit a linear dependence of  $J_{ph}$  on  $V_{eff}$  at low  $V_{eff}$  values and approach saturation ( $J_{phsat}$ ) at higher  $V_{eff}$ . This observation indicates that most of the photogenerated excitons (holes and charges) are dissociated into the free charge carriers and subsequently collected by the electrodes, in a relatively more efficient way. For a quantitative interpretation, the values of exciton dissociation probability ( $J_{diss}$ ) and charge collection efficiency ( $P_{coll}$ ) from the ratio  $J_{ph}/J_{phsat}$  under short circuit conditions and at maximum power point, respectively, were estimated. The  $P_{diss}/P_{coll}$  values are 0.865/0.65, 0.875/0.62, 0.94/0.76 and 0.964/0.78 for **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** (as cast), **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** (as cast), **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** (SA) and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** (SA), respectively. These results indicate that both the exciton generation and charge collection were improved for the SA-processed PSCs. Moreover, the  $J_{phsat}$  value for the SA-processed PSCs is higher than that for the as cast counterparts. The exciton generation rate ( $G_{max}$ ) using the expression:  $G_{max} = J_{phsat}/qL$ , where,  $L$  is the thickness of active layer and  $q$  is the elementary charge, respectively, were estimated. The  $G_{max}$  values are respectively  $0.82 \times 10^{28}$ ,  $0.96 \times 10^{28}$ ,  $1.03 \times 10^{28}$  and  $1.17 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  for **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** (as cast), **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** (SA), **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** (as cast) and **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** (SA). The higher  $G_{max}$  value for the SA-processed PSCs is suggestive of more exciton generation in the active layer, which corroborates the large  $J_{sc}$  value. The  $G_{max}$  value obtained for **ICzRd<sub>2</sub>**-based acceptor is higher than that for the **PC<sub>71</sub>BM** counterpart, and may be explained by the wider absorption profile of **PPPyDPP:ICzRd<sub>2</sub>** active layer in comparison with that for the **PPPyDPP:PC<sub>71</sub>BM** one.



**Figure 9.** Variation of photocurrent ( $J_{ph}$ ) with effective voltage ( $V_{eff}$ ) for the PSCs processed with different active layers.

#### 4.2.4 Conclusion

In an attempt to design a new push-pull polymer exhibiting structural features susceptible to improve the PCE in BHJ PSCs, **PPPyDPP** was designed taking advantage of a reduced steric constraint of the pyridine bridge between the DPP core and the pyridine moiety, hence promoting better  $\pi$ -conjugation between the two, and a better condition for  $\pi$ -stacking and aggregation during the film formation. Evidence for facile aggregation in solution was indeed observed but during the course of this study, analysis of the photophysical data brought about, to the best of our knowledge, a new feature never reported before. Indeed, two long-lived and emissive singlet excited states have been observed for **PPPyDPP** in both solution and as thin films (note that ns-time scale for a singlet excited state is considered long-lived in comparison with the ps-timescale generally observed for photo-induced electron transfer found for models in solution). These states have been assigned to an upper localized zinc(II)porphyrin and a lower ICT states using a well-defined molecular model (**PyDPP**). This outcome bears a potential consequence for photo-induced electron transfer and PSC fabrication. First, this gives the opportunity to increase the probability of exciton formation and second, it provides different sites for these formations (*i.e.* here higher energy  $S_n \rightarrow S_0$  (zinc(II)porphyrin/electron acceptor and low energy ICT  $\rightarrow S_0$  in zinc(II)porphyrin-DPP)/electron acceptor). These “improved” features were tested on BHJ PCEs. Indeed the accentuated  $\pi$ -conjugation in **PPPyDPP** provides a low band gap ( $E_g = 1.46$  eV) and consequently it was possible to obtain a low  $E_{loss}$  with a high  $V_{oc}$ . Combined with a high  $J_{sc}$ , due to a good reorganization of the morphology with DIO, it was possible to achieve a record high of 9.16% PCE for a porphyrin-containing conjugated polymer, here combined with ICzRd<sub>2</sub>

as a non-fullerene electron acceptor. In comparison with PC<sub>71</sub>BM, the use of ICzRd<sub>2</sub> improves both  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$ . However, the PCE decreased due to a low fill factor of 59% and low hole mobility. As photophysical assessment suggests, the low molecular weight of **PPPyDPP** may also impede further the characteristics of the device, and there is still room for improvement of this PSC device in order to reach its full potential. This study confirms the literature predictions that the methodology of using a low LUMO/LUMO offsets (here 0.10 eV) between donor and acceptor is not a disadvantage for PSC design, but one may also suspect whether the presence of multiple sites for electron transfer may also improve somewhat the PCE. Finally, this investigation also suggests that the porphyrin pigment, for which its synthesis is time-consuming, can be a valuable component, largely underestimated in the literature, for the design of conjugated polymer in organic electronics.

#### 4.2.5 Experimental section

**Materials.** Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> was bought from Oakwood Chemicals (product number 035787; 97% purity). AsPh<sub>3</sub> (product number T81906; 97% purity) and CuI (product number 03140; 99.5% purity) were bought from Sigma-Aldrich. Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was synthesized following procedures found in the literature.<sup>56</sup> All glassware was dried in an oven maintained at 80°C for 1 hour prior use. Anhydrous toluene and iPr<sub>2</sub>NH were respectively distilled 2h before recovery from refluxed solution of solvent with respectively sodium and CaH<sub>2</sub> as drying agent under argon. ICzRd<sub>2</sub>,<sup>38</sup> Br-PyDPP,<sup>26</sup> and EP<sup>13</sup> were synthesized according to published literature methods.

**Synthesis of PPPyDPP.** PPPyDPP was synthesized according to a procedure already reported by us<sup>34</sup> (See entry 0% Glaser in Table 1 in reference 34). It was synthesized from **Br-PyDPP** (21.5 mg, 24  $\mu$ mol) and EP (40.3 mg, 24  $\mu$ mol, 1 eq.) in 43% yield (25 mg). GPC (Polystyrene Calibration)  $M_n$ : 8.6 kg.mol<sup>-1</sup>,  $M_w$ : 20.6 kg.mol<sup>-1</sup>, PDI: 2.4. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta_H$  10.06-9.59 (m,  $\beta$ -proton, 4H), 9.56-8.84 (m,  $\beta$ -proton and Py-H, 6H), 8.37-7.30 (m, Ar-H and Py-H, 8H), 4.52-3.75 (m, O-CH<sub>2</sub>-alkyl, 16H), 2.26-0.20 (m, alkyl-chains).

**Synthesis of Br-PyDPP.** 3,6-bis(5-bromopyridin-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (150 mg, 0.34 mmol, 1 eq.) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (139 mg, 1 mmol, 3 eq.) were dispersed under argon in 6 mL of DMF at 90°C for 30 min. 2-butyl-1-bromooctane<sup>13</sup> (250 mg, 1 mmol, 3 eq.) was added, and the mixture was stirred at 125°C for 50 min. After stirring, the reactant was poured into 50 mL of water. The precipitate was filtered, washed with water, methanol and the solid was purified by column chromatography on silica gel with 70% dichloromethane in hexane as eluant. The final product was

recrystallized from hot EtOH to give 29% of **Br-PyDPP** (78 mg, 0.099 mmol) as a pink oily solid.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  8.91 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 8.74 (d, 2H,  $J = 1.8$  Hz), 8.01 (dd, 2H,  $J_1 = 8.7$  Hz,  $J_2 = 2.4$  Hz), 4.28 (d, 4H,  $J = 7.2$  Hz), 1.66-1.51 (m, 2H), 1.30-1.01 (m, 32H), 1.0-0.67 (m, 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  162.6, 150.3, 146.2, 145.1, 139.9, 128.6, 122.7, 111.6, 46.4, 38.4, 31.9, 31.6, 31.3, 29.8, 28.7, 26.5, 23.2, 22.8, 14.3, 14.2; ESI+ ( $m/z$ ) for  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ : found  $[\text{M}+\text{H}]^+$  785.2812, calcd. 785.2750.

**Zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate.** Zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate was synthesized according to a modified procedure.<sup>57</sup> A mixture of dipyrromethane (1.28 g, 8.8 mmol, 1 eq.) and 3,4,5-tri((2-butyloctyl)oxy)benzaldehyde (5.47 g, 8.0 mmol, 0.9 eq.) in chloroform (1.2 L) was degassed by argon bubbling for 5 min. To the mixture was added dropwise trifluoroacetic acid (0.29 mL, 3.74 mmol, 0.42 eq.) and stirred at 25°C in the dark for 17 h before addition of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (3.6 g, 15.8 mmol, 1.8 eq.). The solution was stirring an extra 1 h. The reaction mixture was neutralized by triethylamine (1.2 mL) and evaporated under reduced pressure. The crude product was dissolved in hexane and filtered through Celite to remove most of the unreacted 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone and some black polymeric materials. Purification was achieved by a column chromatography on silica gel with 25% dichloromethane in hexane as eluant giving 72% of Zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate (8.9 g, 5.68 mmol) as a red oily-like solid.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta_{\text{H}}$  10.3 (s, 2H), 9.44 (d, 4H,  $J = 4.5$  Hz), 9.26 (d, 4H,  $J = 4.5$  Hz), 7.54 (s, 4H), 4.29 (d, 4H,  $J = 5.7$  Hz), 4.05 (d, 8H,  $J = 5.4$  Hz), 2.12-1.75 (m, 6H), 1.73-1.19 (m, 84H), 1.16-0.80 (m, 36H), -3.0 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta_{\text{C}}$  151.8, 147.3, 145.3, 138.0, 136.3, 131.3, 131.2, 119.5, 114.1, 105.2, 77.5, 77.3, 72.0, 39.6, 38.4, 32.2-14.2 (alkyls carbons), 1.1; MALDI-TOF MS ( $m/z$ ) for  $\text{C}_{104}\text{H}_{166}\text{N}_4\text{O}_6$ : found  $[\text{M}+\text{H}]^+$  1569.2942, calcd. 1569.2913.

**Zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate.** Zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate was synthesized according to a modified procedure from the literature.<sup>58</sup> To a light protected solution (a round bottom flask surrounded with folded aluminum) of [bis(trifluoroacetoxyl)iodo]benzene (366 mg, 0.85 mmol, 4.4 eq.) in chloroform (37 mL) was added a solution of  $\text{I}_2$  (185 mg, 0.73 mmol, 3.75 eq.) in chloroform (20 mL). Pyridine (45 drops) was added to the above red-violet solution, causing discoloration to light yellow within 15 min. The mixture was added to a stirred solution of zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate (306 mg, 0.19 mmol, 1 eq.) in chloroform (140 mL). After 1 h, the solution was washed with a saturated aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (100 mL), dried with  $\text{MgSO}_4$  and evaporated

under reduced pressure. Separation of mono-iodo and di-iodo porphyrins was achieved with a column chromatography on silica gel with 18 to 22% of dichloromethane in hexane as eluant. The mono-iodo and di-iodo porphyrin species were separately solubilized in chloroform (20 mL) and a saturated solution of zinc acetate in methanol (3 mL) was promptly added. The mixtures reacted at 45°C for 20 min, were washed with a saturated solution of NaHCO<sub>3</sub> (100 mL) and water (2 x 100 mL), dried on MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure to give 35 % of zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-iodoporphyrinate (129 mg, 0.068 mmol) and 35% of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate (119 mg, 0.069 mmol) as dark-brown viscous solids. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ<sub>H</sub> 10.2 (s, 1H), 9.87 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz), 9.39 (d, 2H, *J* = 4.5 Hz), 9.20 (d, 2H, *J* = 4.5 Hz), 9.17 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz), 7.45 (s, 4H), 4.24 (d, 4H, *J* = 5.7 Hz), 3.99 (d, 8H, *J* = 5.4 Hz), 2.09-1.69 (m, 6H), 1.69-1.14 (m, 84H), 1.14-0.72 (m, 36H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub> 152.0, 151.6, 151.5, 150.8, 150.4, 137.9, 133.8, 133.2, 132.3, 121.8, 114.0, 107.0, 81.6, 77.4, 76.9, 72.1, 39.7, 38.5, 32.3-14.3 (alkyls carbons) MALDI-TOF MS (*m/z*) for (C<sub>104</sub>H<sub>163</sub>N<sub>4</sub>IO<sub>6</sub>Zn)<sub>2</sub>: found [2M]<sup>2+</sup> 1757.5923, calcd. 1727.5923.

**Zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate.**

Zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate (207 mg, 0.12 mmol, 1 eq.), CuI (13.7 mg, 0.072 mmol, 0.6 eq.), PPh<sub>3</sub> (18.9 mg, 0.072 mmol, 0.6 eq.) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13.8 mg, 0.012 mmol, 1 eq.) were inserted in a round bottom flask. This solution was degassed by three cycles of vacuum pumping and argon purging. In a separate Schlenk flask previously degassed by three cycles of vacuum pumping and argon purging, 20 mL of a solution of tetrahydrofuran and triethylamine (1:1) was degassed for 15 min with argon. 10 mL of this solution was injected with a syringe to the reaction mixture which was allowed to stir at 55°C. Ethynyltrimethylsilane (50 µL, 0.36 mmol, 3 eq.) was promptly added and the reaction was stirred overnight. 30 mL of Hexane was added, and the reactional mixture was washed water (3 x 100 mL), dried on MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. Purification of the crude product was performed using a column chromatography on silica gel with 21% of DCM in Hexane to give 52% of zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate (106 mg, 0.061 mmol) as a dark-purple viscous solid. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ<sub>H</sub> 10.3 (s, 1H), 9.91 (d, 2H, *J* = 4.5 Hz), 9.42 (d, 2H, *J* = 4.5 Hz), 9.25 (t, 4H, *J* = 4.5 Hz), 7.53 (s, 4H), 4.31 (d, 4H, *J* = 5.7 Hz), 4.07 (d, 8H, *J* = 5.4 Hz), 2.16-1.76 (m, 6H), 1.76-1.22 (m, 84H), 1.20-0.82 (m, 36H), 0.72 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ<sub>C</sub> 152.5, 151.7, 150.8, 150.3, 149.8, 138.0, 137.3, 133.2, 132.8, 132.1, 131.3, 122.0, 114.0, 107.8, 101.6, 100.4, 77.4, 77.0, 72.1, 39.7, 38.5, 32.3-14.3(alkyls carbons), 0.59; MALDI-TOF MS (*m/z*) for (C<sub>109</sub>H<sub>172</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SiZn)<sub>2</sub>:

found  $[2M]^{2+}$  1727.7376, calcd. 1727.7352.

**Synthesis of PPyP.** PPyP was synthesized using modified conditions of a procedure already reported by us<sup>34</sup> (See entry 12 in Table 2 of reference 34). It was synthesized from zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate (69 mg, 40  $\mu$ mol, 1 eq.) and Br-PyDPP (12.5 mg, 16  $\mu$ mol, 0.4 eq.) in 47% yield (30 mg, 7.63  $\mu$ mol).

**Instruments.** A 300 MHz nuclear magnetic resonance (Bruker 300) was used to record all NMR spectra. A QuantaMaster 400 phosphorimeter from Photon Technology International was used to measure steady-state emission and excitation spectra. A xenon lamp was used for excitation while a NIR PMT-7-B detector was used to record emission. The instrument response was corrected in all fluorescence spectra. A FLS980 phosphorimeter using a 443 nm ps pulsed diode laser as an external excitation source (Horiba Scientific: model DD-440L) was used to measure all fluorescence lifetimes. A time-correlated single photon counting (TCSPC) system was used for data collection on the FLS980. The molecular weight of **PPPyDPP** was determined using a gel permeation chromatography system from Agilent Technologies 1260 Infinity 2017 using a 50  $\mu$ m MiniMIX-C column set. The GPC experiment was run in THF at 30°C with a 0.4 mL.min<sup>-1</sup> flow. A 50-100  $\mu$ L injection of a 1 mg.mL<sup>-1</sup> PPPyDPP solution was measured using viscosity and refractive index.  $M_n$ ,  $M_w$  and PDI were obtained using a standard polystyrene calibration.

**Computation.** All density functional theory (DFT) calculations were performed with Gaussian 16 at the Université de Sherbrooke with the Mammouth supercomputer supported by Le Réseau Québécois De Calculs Hautes Performances. The DFT calculation was carried out using the B3LYP method was used for C, H, O and N atoms. VDZ (valence double  $\zeta$ ) with SBKJC effective core potentials were used for the Zn atom.<sup>59-63</sup>

**Device fabrication and characterization.** The bulk heterojunction polymer solar cells with structure of ITO/PEDOT:PSS/active layer/PFN/Al were fabricated as follow: first, the indium tin oxide coated glass substrates were cleaned sequentially in detergent powder, acetone and propanol in ultrasonicator and then dried in vacuum oven. A thin layer ( $\sim$ 30 nm) of PEDOT:PSS was spin coated on the top of ITO coated glass substrates at 3500 rpm and then dried at temperature of 40°C. A blend of electron donor (**PPPyDPP**) and electron acceptor (PC<sub>71</sub>BM or **ICzRd<sub>2</sub>**) was prepared with different weight ratios of donor and acceptor in THF solution of DIO/THF (for SA) with a total concentration of 16 mg/mL. It was spin cast on top of the PEDOT:PSS layer and dried under ambient atmosphere for 2 h. The thickness of active layer was about  $85 \pm 5$  nm. Afterward, a thin layer



(~15 nm) of PFN was deposited on the top of active layer from a solution of poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) in methanol via spin casting technique. The final Al electrode was deposited on the top of PFN via thermal evaporation under the vacuum of  $10^{-5}$  Torr. The current-voltage characteristics of the polymer solar cells under illumination were measured using a solar simulator (AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>). The incident photon to current conversion efficiency spectra were measured using Bentham EQE system. For mobility measurements, the hole only (ITO/PEDOT:PSS/active layer/Au) and electron only (ITO/Al/active layer/Al) devices were fabricated and the current-voltage characteristics were recorded in dark.

## Associated content

**Supporting Information.** GPC of **PPPyDPP**, <sup>1</sup>H-NMR of **PPPyDPP**, cyclic voltammetry of **PPPyDPP** and **PPyP**, DFT optimization of **PPyP**, excitations and emissions of **PPPyDPP** at 273K, lifetimes of **PPPyDPP** at 77K and 273K, excitations and emissions of **PPyP** at 273K, lifetimes of **PPyP** at 77K and 273K, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and high-resolution mass spectra.

## Author information

### Corresponding Authors

\*E-mail: [Pierre.D.Harvey@usherbrooke.ca](mailto:Pierre.D.Harvey@usherbrooke.ca) (Prof. Pierre D. Harvey)

\*E-mail: [gdsharma273@gmail.com](mailto:gdsharma273@gmail.com) (Prof. Ganesh D. Sharma)

### ORCID

Loïc Tanguy: [0000-0001-8394-3271](https://orcid.org/0000-0001-8394-3271)

Surya Prakash Singh: [0000-0001-5670-7329](https://orcid.org/0000-0001-5670-7329)

Pierre D. Harvey: [0000-0002-6809-1629](https://orcid.org/0000-0002-6809-1629)

### Author Contributions

The research group of P.D.H. made the design, synthesis, characterization, and part of the photophysical analysis on **PPPyDPP** and **PPyP** and redacted part of the article. The research group of G.D.S. did the device fabrication, its physical characterizations, and redacted part of the article.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### 4.2.6 References

- (1) Liu, Q.; Liu, Z.; Zhang, X.; Yang, L.; Zhang, N.; Pan, G.; Yin, S.; Chen, Y.; Wei, J. Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19 (6), 894–904.
- (2) Kirchartz, T.; Kaienburg, P.; Baran, D. Figures of Merit Guiding Research on Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (11), 5829–5843.
- (3) Hedley, G. J.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. Light Harvesting for Organic Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (2), 796–837.
- (4) Li, S.; Liu, W.; Li, C.-Z.; Shi, M.; Chen, H. Efficient Organic Solar Cells with Non-Fullerene Acceptors. *Small* **2017**, 13 (37), 1701120.
- (5) Wang, K.; Liu, C.; Meng, T.; Yi, C.; Gong, X. Inverted Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45 (10), 2937–2975.
- (6) Liu, C.; Wang, K.; Gong, X.; Heeger, A. J. Low Bandgap Semiconducting Polymers for Polymeric Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45 (17), 4825–4846.
- (7) An, Q.; Zhang, F.; Zhang, J.; Tang, W.; Deng, Z.; Hu, B. Versatile Ternary Organic Solar Cells: A Critical Review. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (2), 281–322.
- (8) Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. Efficient Organic Solar Cells Processed from Hydrocarbon Solvents. *Nat. Energy* **2016**, 1 (2), 15027.
- (9) Zhang, H.; Yao, H.; Hou, J.; Zhu, J.; Zhang, J.; Li, W.; Yu, R.; Gao, B.; Zhang, S.; Hou, J. Over 14% Efficiency in Organic Solar Cells Enabled by Chlorinated Nonfullerene Small-Molecule Acceptors. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (28), 1800613.
- (10) Li, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Yan, H.; Yang, B.; Liu, D.; Li, W.; Ade, H.; Hou, J. A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2% Efficiency in Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (23), 7159–7167.
- (11) Zhang, S.; Qin, Y.; Zhu, J.; Hou, J. Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (20), 1800868.
- (12) Meng, L.; Zhang, Y.; Wan, X.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Ke, X.; Xiao, Z.; Ding, L.; Xia, R.; et al. Organic and Solution-Processed Tandem Solar Cells with 17.3% Efficiency. *Science* **2018**, 361 (6407), 1094–1098.

- (13) Bucher, L.; Tanguy, L.; Fortin, D.; Desbois, N.; Harvey, P. D.; Sharma, G. D.; Gros, C. P. A Very Low Band Gap Diketopyrrolopyrrole–Porphyrin Conjugated Polymer. *Chempluschem* **2017**, 82 (4), 625–630.
- (14) Bucher, L.; Tanguy, L.; Desbois, N.; Karsenti, P.-L.; Harvey, P. D.; Gros, C. P.; Sharma, G. D. Photovoltaic Properties of a Porphyrin-Containing Polymer as Donor in Bulk Heterojunction Solar Cells With Low Energy Loss. *Sol. RRL* **2018**, 2 (1), 1700168.
- (15) Chen, S.; Yan, L.; Xiao, L.; Gao, K.; Tang, W.; Wang, C.; Zhu, C.; Wang, X.; Liu, F.; Peng, X.; et al. A Visible-near-Infrared Absorbing A– $\pi$  2 –D– $\pi$  1 –D– $\pi$  2 –A Type Dimeric-Porphyrin Donor for High-Performance Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (48), 25460–25468.
- (16) Cuesta, V.; Singhal, R.; de la Cruz, P.; Sharma, G. D.; Langa, F. Near-IR Absorbing D–A–D Zn-Porphyrin-Based Small-Molecule Donors for Organic Solar Cells with Low-Voltage Loss. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (7), 7216–7225.
- (17) Xiao, L.; Lai, T.; Liu, X.; Liu, F.; Russell, T. P.; Liu, Y.; Huang, F.; Peng, X.; Cao, Y. A Low-Bandgap Dimeric Porphyrin Molecule for 10% Efficiency Solar Cells with Small Photon Energy Loss. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (38), 18469–18478.
- (18) Zhou, X.; Tang, W.; Bi, P.; Yan, L.; Wang, X.; Wong, W.-K.; Hao, X.; Ong, B. S.; Zhu, X. Chemically Driven Supramolecular Self-Assembly of Porphyrin Donors for High-Performance Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (30), 14675–14680.
- (19) Zhou, W.; Shen, P.; Zhao, B.; Jiang, P.; Deng, L.; Tan, S. Low Band Gap Copolymers Consisting of Porphyrins, Thiophenes, and 2,1,3-Benzothiadiazole Moieties for Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, 49 (12), 2685–2692.
- (20) Zhan, H.; Lamara, S.; Ng, A.; Kenny, T.; Guernon, H.; Chan, W.-K.; Djurisić, A. B.; Harvey, P. D.; Wong, W.-Y. Synthesis and Photovoltaic Properties of New Metalloporphyrin-Containing Polyplatinyne Polymers. *Macromolecules* **2011**, 44 (13), 5155–5167.
- (21) Lee, J. Y.; Song, H. J.; Lee, S. M.; Lee, J. H.; Moon, D. K. Synthesis and Investigation of Photovoltaic Properties for Polymer Semiconductors Based on Porphyrin Compounds as Light-Harvesting Units. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47 (8), 1686–1693.
- (22) Zhou, S.; Li, C.; Ma, J.; Guo, Y.; Zhang, J.; Wu, Y.; Li, W. Small Bandgap Porphyrin-Based Polymer Acceptors for Non-Fullerene Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6 (4), 717–721.

- (23) Farnum, D. G.; Mehta, G.; Moore, G. G. I.; Siegal, F. P. Attempted Reformatskii Reaction of Benzonitrile, 1,4-Diketo-3,6-Diphenylpyrrolo[3,4-C]Pyrrole. A Lactam Analogue of Pentalene. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15 (29), 2549–2552.
- (24) Baeg, K.-J.; Caironi, M.; Noh, Y.-Y. Toward Printed Integrated Circuits Based on Unipolar or Ambipolar Polymer Semiconductors. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (31), 4210–4244.
- (25) Grzybowski, M.; Gryko, D. T. Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, Reactivity, and Optical Properties. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3 (3), 280–320.
- (26) Wang, X.; Miao, X.; Ying, L.; Deng, W.; Cao, Y. Effect of Pyridyl Orientation on the Molecular Conformation and Self-Assembled Morphology of Regioisomeric Diketopyrrolopyrrole Derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (35), 19305–19313.
- (27) Kuwabara, J.; Takase, N.; Yasuda, T.; Kanbara, T. Synthesis of Conjugated Polymers Possessing Diketopyrrolopyrrole Units Bearing Phenyl, Pyridyl, and Thiazolyl Groups by Direct Arylation Polycondensation: Effects of Aromatic Groups in DPP on Physical Properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, 54 (15), 2337–2345.
- (28) Mueller, C. J.; Singh, C. R.; Thelakkat, M. EDOT-Diketopyrrolopyrrole Copolymers for High Bulk Hole Mobility and near Infrared Absorption. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**, 54 (6), 639–648.
- (29) Menke, S. M.; Ran, N. A.; Bazan, G. C.; Friend, R. H. Understanding Energy Loss in Organic Solar Cells: Toward a New Efficiency Regime. *Joule* **2018**, 2 (1), 25–35.
- (30) Burke, T. M.; Sweetnam, S.; Vandewal, K.; McGehee, M. D. Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (11), 1500123.
- (31) Jakowetz, A. C.; Böhm, M. L.; Zhang, J.; Sadhanala, A.; Huettnner, S.; Bakulin, A. A.; Rao, A.; Friend, R. H. What Controls the Rate of Ultrafast Charge Transfer and Charge Separation Efficiency in Organic Photovoltaic Blends. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (36), 11672–11679.
- (32) Sun, B.; Hong, W.; Aziz, H.; Li, Y. A Pyridine-Flanked Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Donor–Acceptor Polymer Showing High Mobility in Ambipolar and n-Channel Organic Thin Film Transistors. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (6), 938–945.

- (33) Jung, J. W.; Liu, F.; Russell, T. P.; Jo, W. H. Synthesis of Pyridine-Capped Diketopyrrolopyrrole and Its Use as a Building Block of Low Band-Gap Polymers for Efficient Polymer Solar Cells. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (76), 8495.
- (34) Tanguy, L.; Hetru, O.; Langlois, A.; Harvey, P. D. Characterization and Minimization of Glaser Competitive Homocoupling in Sonogashira Porphyrin-Based Polycondensation. *J. Org. Chem.* **2019**, 84 (6), 3590–3594.
- (35) Xiao, L.; Gao, K.; Zhang, Y.; Chen, X.; Hou, L.; Cao, Y.; Peng, X. A Complementary Absorption Small Molecule for Efficient Ternary Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (14), 5288–5293.
- (36) Lee, J. W.; Ahn, H.; Jo, W. H. Conjugated Random Copolymers Consisting of Pyridine- and Thiophene-Capped Diketopyrrolopyrrole as Co-Electron Accepting Units to Enhance Both Jsc and Voc of Polymer Solar Cells. *Macromolecules* **2015**, 48 (21), 7836–7842.
- (37) Zhang, H.; Zhang, S.; Gao, K.; Liu, F.; Yao, H.; Yang, B.; He, C.; Russell, T. P.; Hou, J. Low Band-Gap Conjugated Polymer Based on Diketopyrrolopyrrole Units and Its Application in Organic Photovoltaic Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (21), 10416–10423.
- (38) Suman, S.; Siddiqui, A.; Keshtov, M. L.; Sharma, G. D.; Singh, S. P. New Indolo Carbazole-Based Non-Fullerene n-Type Semiconductors for Organic Solar Cell Applications. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7 (3), 543–552.
- (39) Qian, D.; Zheng, Z.; Yao, H.; Tress, W.; Hopper, T. R.; Chen, S.; Li, S.; Liu, J.; Chen, S.; Zhang, J.; et al. Design Rules for Minimizing Voltage Losses in High-Efficiency Organic Solar Cells. *Nat. Mater.* **2018**, 17 (8), 703–709.
- (40) Li, S.; Zhan, L.; Sun, C.; Zhu, H.; Zhou, G.; Yang, W.; Shi, M.; Li, C. Z.; Hou, J.; Li, Y.; et al. Highly Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Operate at Near Zero Highest Occupied Molecular Orbital Offsets. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (7), 3073–3082.
- (41) Juvenal, F.; Lei, H.; Schlachter, A.; Karsenti, P.-L.; Harvey, P. D. Ultrafast Photoinduced Electron Transfers in Platinum(II)-Anthraquinone Diimine Polymer/PCBM Films. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (9), 5289–5302.
- (42) Más-Montoya, M.; Janssen, R. A. J. The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene-Pyridine-DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27 (16), 1605779.

- (43) Gao, D.; Aly, S. M.; Karsenti, P.-L.; Brisard, G.; Harvey, P. D. Increasing the Lifetimes of Charge Separated States in Porphyrin–Fullerene Polyads. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (35), 24018–24028.
- (44) Gao, D.; Aly, S. M.; Karsenti, P.-L.; Brisard, G.; Harvey, P. D. Application of the Boron Center for the Design of a Covalently Bonded Closely Spaced Triad of Porphyrin–Fullerene Mediated by Dipyrromethane. *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (19), 6278–6290.
- (45) Gao, D.; Aly, S. M.; Karsenti, P.-L.; Brisard, G.; Harvey, P. D. Ultrafast Energy and Electron Transfers in Structurally Well Addressable BODIPY–Porphyrin–Fullerene Polyads. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (4), 2926–2939.
- (46) Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.; Durrant, J. R. Device Annealing Effect in Organic Solar Cells with Blends of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) and Soluble Fullerene. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86 (6), 063502.
- (47) Abdullah, S. M.; Ahmad, Z.; Sulaiman, K. The Impact of Thermal Annealing to the Efficiency and Stability of Organic Solar Cells Based on PCDTBT: PC71BM. *Procedia - Soc. Behav. Sci.* **2015**, 195, 2135–2142.
- (48) Zhang, T.; Han, H.; Zou, Y.; Lee, Y.-C.; Oshima, H.; Wong, K.-T.; Holmes, R. J. Impact of Thermal Annealing on Organic Photovoltaic Cells Using Regioisomeric Donor–Acceptor–Acceptor Molecules. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (30), 25418–25425.
- (49) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (11), 3619–3623.
- (50) Liao, H.-C.; Ho, C.-C.; Chang, C.-Y.; Jao, M.-H.; Darling, S. B.; Su, W.-F. Additives for Morphology Control in High-Efficiency Organic Solar Cells. *Mater. Today* **2013**, 16 (9), 326–336.
- (51) Wang, W.; Guo, S.; Herzig, E. M.; Sarkar, K.; Schindler, M.; Magerl, D.; Philipp, M.; Perlich, J.; Müller-Buschbaum, P. Investigation of Morphological Degradation of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Films Exposed to Long-Term Host Solvent Vapor. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (10), 3743–3753.
- (52) Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y. “Solvent Annealing” Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-Hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (10), 1636–1644.

- (53) Choi, Y.; Kim, G.; Kim, H.; Lee, S. H.; Kwon, S.; Kim, J.; Lee, K. Optimized Phase Separation in Low-Bandgap Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells with Criteria of Solvent Additives. *Nano Energy* **2016**, 30, 200–207.
- (54) Rossander, L. H.; Dam, H. F.; Carlé, J. E.; Helgesen, M.; Rajkovic, I.; Corazza, M.; Krebs, F. C.; Andreasen, J. W. In-Line, Roll-to-Roll Morphology Analysis of Organic Solar Cell Active Layers. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10 (11), 2411–2419.
- (55) Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. Recombination in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. B* **2010**, 82 (24), 245207.
- (56) Miyaoura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboronates with Vinylic Halides: (1 Z ,3 E )-1-Phenyl-1,3-Octadiene . *Org. Synth.* **2003**, 68 (68), 130–130.
- (57) Morisue, M.; Hoshino, Y.; Shimizu, K.; Shimizu, M.; Kuroda, Y. Self-Complementary Double-Stranded Porphyrin Arrays Assembled from an Alternating Pyridyl–Porphyrin Sequence. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (11), 6199–6206.
- (58) Wytko, J.; Berl, V.; McLaughlin, M.; Tykwinski, R. R.; Schreiber, M.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M. Porphyrin-[(E)-1,2-Diethynylethene] Scaffolding: Synthesis and Optical and Electrochemical Properties of Multinanometer-Sized Porphyrin Arrays. *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81 (11), 1964–1977.
- (59) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648–5652.
- (60) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (3), 939–947.
- (61) Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (10), 2797–2803.
- (62) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 4. Extended Basis Sets for Third-and Fourth-Row, Main-Group Elements. *J. Comput. Chem.* **1986**, 7 (3), 359–378.
- (63) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 5. Extended Basis Sets for First-Row Transition Metals. *J. Comput. Chem.* **1987**, 8 (6), 861–879.

## 4.3 Supporting information

# A 9.16% Power Conversion Efficiency Organic Solar Cell with a Porphyrin Conjugated Polymer Using a Nonfullerene Acceptor

<sup>†</sup>Loïc Tanguy, <sup>‡</sup>Prateek Malhotra, <sup>°</sup>Surya Prakash Singh, <sup>†</sup>Gessie Brisard, <sup>‡</sup>Ganesh D. Sharma and <sup>†</sup>Pierre D. Harvey

<sup>†</sup>*Department of Chemistry, University of Sherbrooke, 2500 bd de l'Université, Sherbrooke, QC J1K 2R1, Canada*

<sup>‡</sup>*Department of Physics, LNM Institute of Information Technology (Deemed to be University), Jamdoli, 302017 Jaipur, India*

<sup>°</sup>*Polymers and Functional Materials Division, CSIR-Indian Institute of Chemical Technology, Uppal Road, Tarnaka, Hyderabad 500007, India*

\*E-mail: Pierre.D.Harvey@usherbrooke.ca (Prof. Pierre D. Harvey)

\*E-mail: gdsharma273@gmail.com (Prof. Ganesh D. Sharma)



## Table of contents

---

<b>Figure S1.</b> GPC analysis of PPPyDPP in THF .....	172
<b>Figure S2.</b> $^1\text{H}$ -NMR of PPPyDPP in $\text{CDCl}_3$ .....	172
<b>Figure S3.</b> Geometry optimization of PPyP (by DFT) using a THF solvent field .....	173
<b>Figure S4.</b> Normalized excitations and emissions spectra of PPyP .....	174
<b>Figure S5.</b> Fluorescence decay traces of PPyP at 77 K and 273 K .....	174
<b>Figure S6.</b> Normalized excitations and emissions spectra of PPPyDPP .....	175
<b>Figure S7.</b> Fluorescence decay traces of PPPyDPP at 77 K and 273 K .....	175

## Characterizations

<b>Figure S8.</b> Cyclic voltammogram of PPPyDPP measured at 200 mV/s in acetonitrile .....	177
<b>Figure S9.</b> Cyclic voltammogram of PPyP measured at 200 mV/s in acetonitrile .....	178
<b>Figure S10.</b> $^1\text{H}$ NMR of PPyP in $\text{CHCl}_3$ .....	178
<b>Figure S11.</b> $^1\text{H}$ (top) and $^{13}\text{C}$ NMR (bottom) spectra of Br-PyDPP in $\text{CDCl}_3$ .....	179
<b>Figure S12.</b> High resolution ESI+ of Br-PyDPP .....	180
<b>Figure S13.</b> $^1\text{H}$ NMR spectrum of zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate in $\text{CDCl}_3$ .....	180
<b>Figure S14.</b> $^{13}\text{C}$ NMR (DEPT135) analysis of zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate in $\text{CDCl}_3$ .....	181
<b>Figure S15.</b> High resolution ESI+ of zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate .....	181
<b>Figure S16.</b> $^1\text{H}$ NMR spectrum of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate in $\text{CDCl}_3$ .....	182
<b>Figure S17.</b> $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate in $\text{CDCl}_3$ .....	182
<b>Figure S18.</b> High resolution ESI+ of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate .....	183
<b>Figure S19.</b> $^1\text{H}$ NMR spectrum of zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate in $\text{CDCl}_3$ .....	183
<b>Figure S20.</b> $^{13}\text{C}$ NMR analysis of zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate in $\text{CDCl}_3$ .....	184
<b>Figure S21.</b> High resolution ESI+ of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate .....	184

<b>Table S1.</b> List of publications and patents where the synthesis of PyDPP and its derivatives was reported .....	170
---	-----

**Table S1. List of publications and patents where the synthesis of PyDPP and its derivatives was reported.**

Entry	References
1	Li, M.; Zhang, G.; Xiong, L.; Zhu, M.; Pei, Y.; Peng, Q.; Liu, Y. Adjusted Photovoltaic Performance of Tetrafluorobenzene-Based Small Molecules by Tailoring with Different Arm of Acceptor Units. <i>Dye. Pigment.</i> <b>2018</b> , 158, 402–411. <a href="https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.067">https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.067</a> .
2	Mueller, C. J.; Gann, E.; Singh, C. R.; Thelakkat, M.; McNeill, C. R. Control of Molecular Orientation in Polydiketopyrrolopyrrole Copolymers via Diffusive Noncovalent Interactions. <i>Chem. Mater.</i> <b>2016</b> , 28 (19), 7088–7097. <a href="https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03245">https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03245</a> .
3	Li, P.; Xu, L.; Shen, H.; Duan, X.; Zhang, J.; Wei, Z.; Yi, Z.; Di, C.; Wang, S. D–A 1 –D–A 2 Copolymer Based on Pyridine-Capped Diketopyrrolopyrrole with Fluorinated Benzothiadiazole for High-Performance Ambipolar Organic Thin-Film Transistors. <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> <b>2016</b> , 8 (13), 8620–8626. <a href="https://doi.org/10.1021/acsami.5b12050">https://doi.org/10.1021/acsami.5b12050</a> .
4	Hendriks, K. H.; Wijpkema, A. S. G.; van Franeker, J. J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Dichotomous Role of Exciting the Donor or the Acceptor on Charge Generation in Organic Solar Cells. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2016</b> , 138 (31), 10026–10031. <a href="https://doi.org/10.1021/jacs.6b05868">https://doi.org/10.1021/jacs.6b05868</a> .
5	Guo, K.; Bai, J.; Jiang, Y.; Wang, Z.; Sui, Y.; Deng, Y.; Han, Y.; Tian, H.; Geng, Y. Diketopyrrolopyrrole-Based Conjugated Polymers Synthesized via Direct Arylation Polycondensation for High Mobility Pure n-Channel Organic Field-Effect Transistors. <i>Adv. Funct. Mater.</i> <b>2018</b> , 28 (31), 1801097. <a href="https://doi.org/10.1002/adfm.201801097">https://doi.org/10.1002/adfm.201801097</a> .
6	Tamano, M.; Chisaka, J.; Watanabe, M. Diketopyrrolopyrrole-Type Material, Ink Composition Containing It, and Organic Thin Film Solar Cell. 2014075441, <b>2014</b> .
7	Mueller, C. J.; Singh, C. R.; Thelakkat, M. EDOT-Diketopyrrolopyrrole Copolymers for High Bulk Hole Mobility and near Infrared Absorption. <i>J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.</i> <b>2016</b> , 54 (6), 639–648. <a href="https://doi.org/10.1002/polb.23955">https://doi.org/10.1002/polb.23955</a> .
8	Wang, X.; Miao, X.; Ying, L.; Deng, W.; Cao, Y. Effect of Pyridyl Orientation on the Molecular Conformation and Self-Assembled Morphology of Regioisomeric Diketopyrrolopyrrole Derivatives. <i>J. Phys. Chem. C</i> <b>2017</b> , 121 (35), 19305–19313. <a href="https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06511">https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06511</a> .
9	Yue, J.; Liang, J.; Sun, S.; Zhong, W.; Lan, L.; Ying, L.; Yang, W.; Cao, Y. Effects of Flanked Units on Optoelectronic Properties of Diketopyrrolopyrrole Based $\pi$ -Conjugated Polymers. <i>Dye. Pigment.</i> <b>2015</b> , 123, 64–71. <a href="https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.021">https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.021</a> .
10	Yue, J.; Sun, S.; Liang, J.; Zhong, W.; Lan, L.; Ying, L.; Huang, F.; Yang, W.; Cao, Y. Effects of Pyridyl Group Orientations on the Optoelectronic Properties of Regio-Isomeric Diketopyrrolopyrrole Based $\pi$ -Conjugated Polymers. <i>J. Mater. Chem. C</i> <b>2016</b> , 4 (13), 2470–2479. <a href="https://doi.org/10.1039/C6TC00051G">https://doi.org/10.1039/C6TC00051G</a> .
11	Yang, C.-Y.; Jin, W.-L.; Wang, J.; Ding, Y.-F.; Nong, S.; Shi, K.; Lu, Y.; Dai, Y.-Z.; Zhuang, F.-D.; Lei, T.; et al. Enhancing the N-Type Conductivity and Thermoelectric Performance of Donor-Acceptor Copolymers through Donor Engineering. <i>Adv. Mater.</i> <b>2018</b> , 30 (43), 1802850. <a href="https://doi.org/10.1002/adma.201802850">https://doi.org/10.1002/adma.201802850</a>
12	Yamamoto, H.; Dan, N. Fluorescent Diketopyrrolopyrroles. 2004090046, <b>2004</b> .
13	Mueller, C. J.; Singh, C. R.; Fried, M.; Huettnner, S.; Thelakkat, M. High Bulk Electron Mobility Diketopyrrolopyrrole Copolymers with Perfluorothiophene. <i>Adv. Funct. Mater.</i> <b>2015</b> , 25 (18), 2725–2736. <a href="https://doi.org/10.1002/adfm.201404540">https://doi.org/10.1002/adfm.201404540</a>

14	Li, Z.; Xu, X.; Zhang, W.; Genene, Z.; Mammo, W.; Yartsev, A.; Andersson, M. R.; Janssen, R. A. J.; Wang, E. High-Photovoltage All-Polymer Solar Cells Based on a Diketopyrrolopyrrole–isoindigo Acceptor Polymer. <i>J. Mater. Chem. A</i> <b>2017</b> , 5 (23), 11693–11700. <a href="https://doi.org/10.1039/C6TA09379E">https://doi.org/10.1039/C6TA09379E</a> .
15	Purc, A.; Banasiewicz, M.; Glodkowska-Mrowka, E.; Gryko, D. T. Modulation of the Fluorescence Properties of Diketopyrrolopyrroles via Various Electron-Rich Substituents. <i>J. Mater. Chem. C</i> <b>2016</b> , 4 (14), 2877–2885. <a href="https://doi.org/10.1039/C5TC03190G">https://doi.org/10.1039/C5TC03190G</a> .
16	Sui, Y.; Deng, Y.; Han, Y.; Zhang, J.; Hu, W.; Geng, Y. N-Type Conjugated Polymers Based on 3,3'-Dicyano-2,2'-Bithiophene: Synthesis and Semiconducting Properties. <i>J. Mater. Chem. C</i> <b>2018</b> , 6 (47), 12896–12903. <a href="https://doi.org/10.1039/C8TC03725F">https://doi.org/10.1039/C8TC03725F</a> .
17	Chisaka, J.; Hatemata, A.; Tamano, M. Power Storage Material, Power Storage Device Electrode, and Power Storage Device. 2016091751, <b>2016</b> .
18	Yu, G.; Gao, D.; Chen, Z.; Zhang, W. Preparation and Characterization of Pyridinothiene Containing Polymer Compounds as Semiconductor Materials. 106632410, <b>2017</b> .
19	Yang, W.; Yue, J.; Wu, H.; Peng, J.; Cao, Y. Preparation of Pyrrolopyrrolidone Units-Containing Monomer and Polymer for Use in Solar Cells. 105061435, <b>2015</b> .
20	Ni, Z.; Dong, H.; Wang, H.; Ding, S.; Zou, Y.; Zhao, Q.; Zhen, Y.; Liu, F.; Jiang, L.; Hu, W. Quinoline-Flanked Diketopyrrolopyrrole Copolymers Breaking through Electron Mobility over 6 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in Flexible Thin Film Devices. <i>Adv. Mater.</i> <b>2018</b> , 30 (10), 1704843. <a href="https://doi.org/10.1002/adma.201704843">https://doi.org/10.1002/adma.201704843</a> .
21	Cann, J. R.; Cabanetos, C.; Welch, G. C. Spectroscopic Engineering toward Near-Infrared Absorption of Materials Containing Perylene Diimide. <i>Chempluschem</i> <b>2017</b> , 82 (11), 1359–1364. <a href="https://doi.org/10.1002/cplu.201700502">https://doi.org/10.1002/cplu.201700502</a> .
22	Song, H.-S.; Ahn, S. K.; Karthikeyan, N. S.; Gal, Y.-S.; Jin, S.-H.; Lee, J. W. Study on Low-Band Gap Polymers Based on Diketopyrrolopyrrole for Organic Photovoltaic Applications. <i>Mol. Cryst. Liq. Cryst.</i> <b>2013</b> , 578 (1), 55–62. <a href="https://doi.org/10.1080/15421406.2013.804371">https://doi.org/10.1080/15421406.2013.804371</a> .
23	Kuwabara, J.; Takase, N.; Yasuda, T.; Kanbara, T. Synthesis of Conjugated Polymers Possessing Diketopyrrolopyrrole Units Bearing Phenyl, Pyridyl, and Thiazolyl Groups by Direct Arylation Polycondensation: Effects of Aromatic Groups in DPP on Physical Properties. <i>J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.</i> <b>2016</b> , 54 (15), 2337–2345. <a href="https://doi.org/10.1002/pola.28105">https://doi.org/10.1002/pola.28105</a> .
24	Jung, J. W.; Liu, F.; Russell, T. P.; Jo, W. H. Synthesis of Pyridine-Capped Diketopyrrolopyrrole and Its Use as a Building Block of Low Band-Gap Polymers for Efficient Polymer Solar Cells. <i>Chem. Commun.</i> <b>2013</b> , 49 (76), 8495. <a href="https://doi.org/10.1039/c3cc44676j">https://doi.org/10.1039/c3cc44676j</a> .
25	Vakuliuk, O.; Purc, A.; Clermont, G.; Blanchard-Desce, M.; Gryko, D. T. The Impact of the Interplay between Steric and Electronic Effects on the Synthesis and Optical Properties of Diketopyrrolopyrroles Bearing Pyridine Moieties. <i>ChemPhotoChem</i> <b>2017</b> , 1 (5), 243–252. <a href="https://doi.org/10.1002/cptc.201600047">https://doi.org/10.1002/cptc.201600047</a> .
26	Buckley, C.; Thomas, S.; McBride, M.; Yuan Z.; Zhang G.; Bredas J-L.; Reichmanis E. Synergistic Use of Bithiazole and Pyridinyl Substitution for Effective Electron Transport Polymer Materials. <i>Chem. Mater.</i> <b>2019</b> , XXXX, XXX, XXX-XXX.

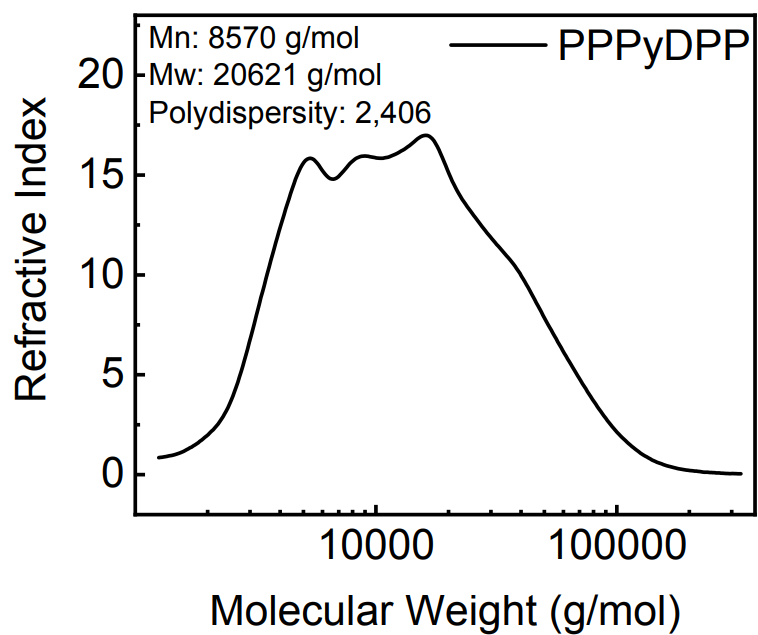


Figure S1. GPC analysis of **PPPyDPP** in THF

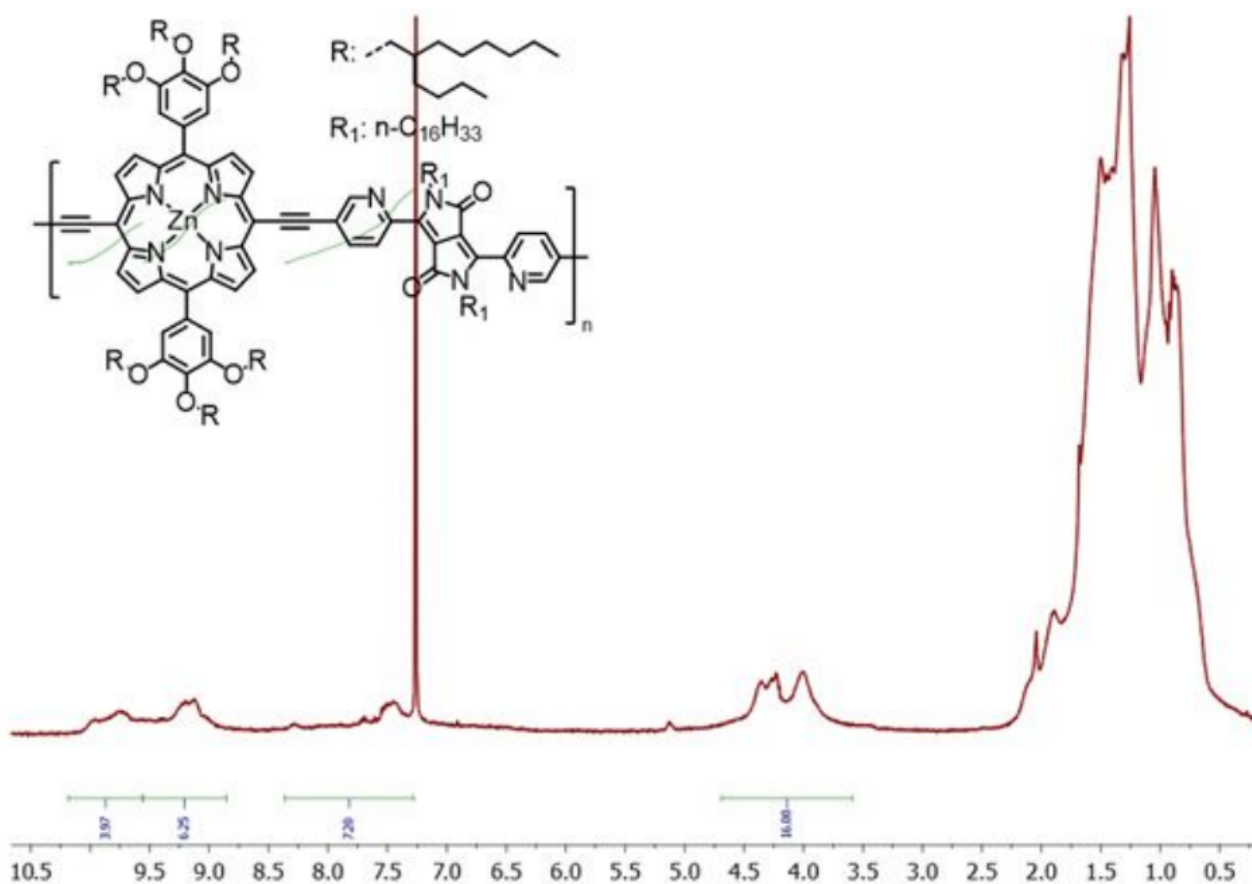
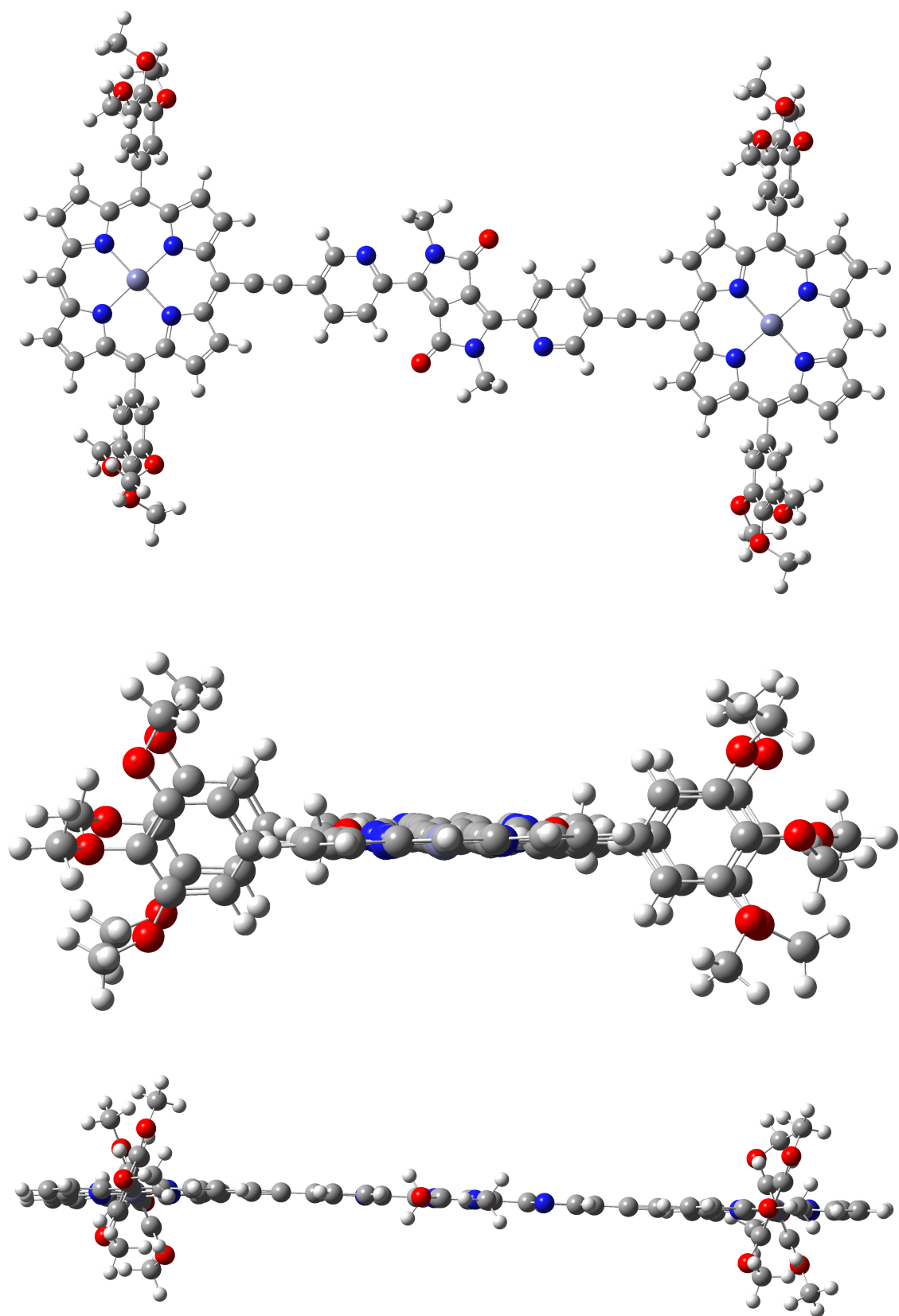
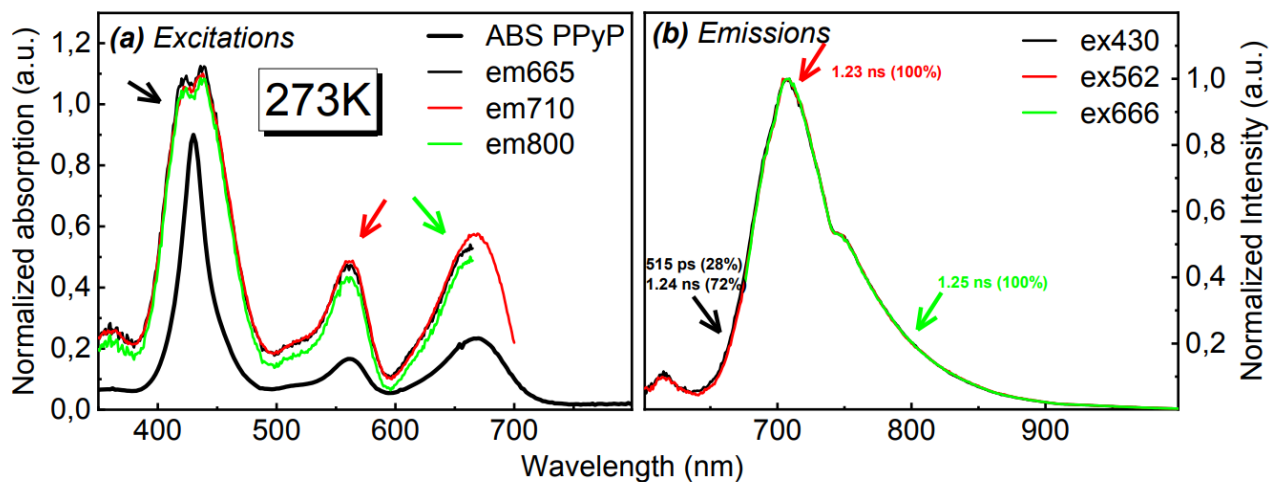


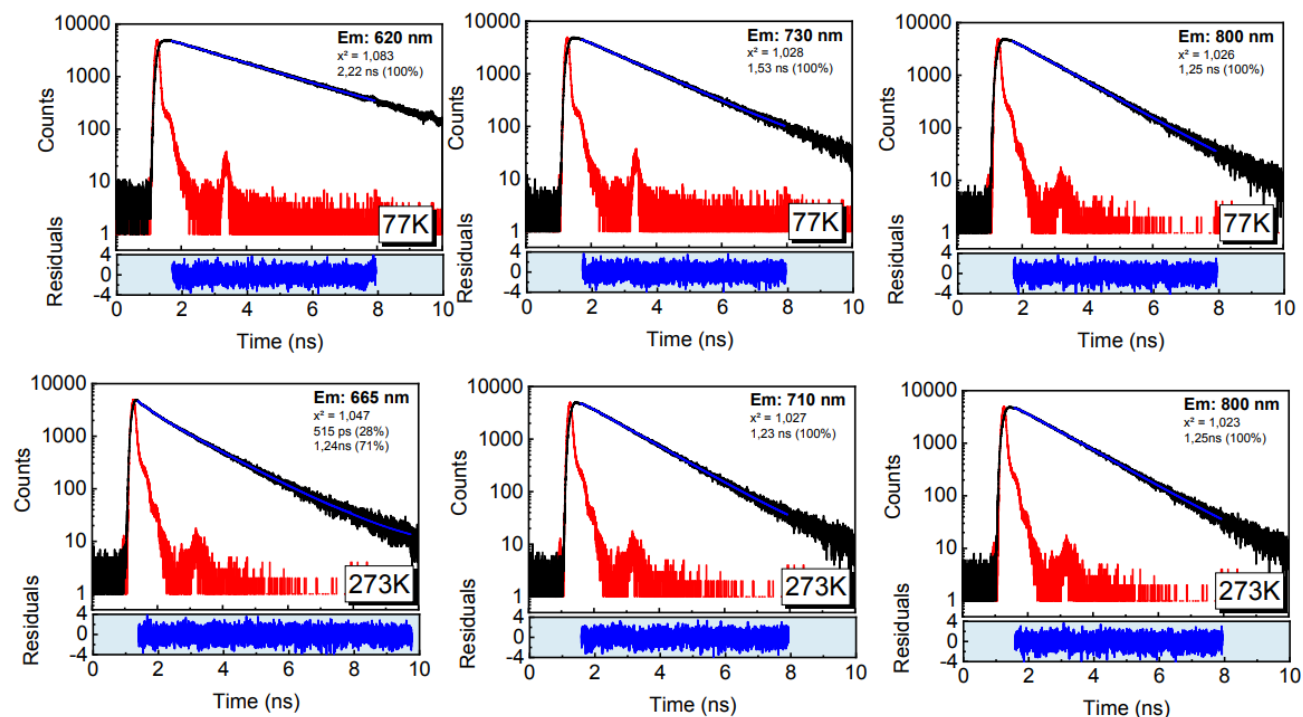
Figure S2.  $^1\text{H}$ -NMR of **PPPyDPP** in  $\text{CDCl}_3$



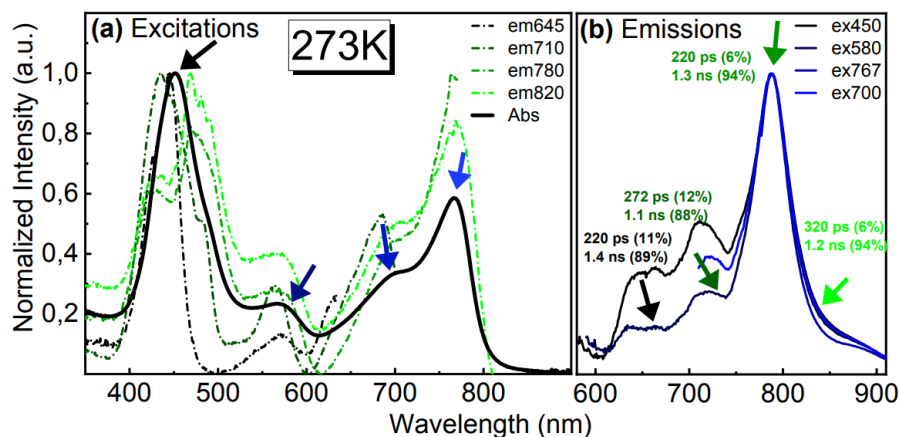
**Figure S3.** Geometry optimization of **PPyP** (by DFT) using a THF solvent field.



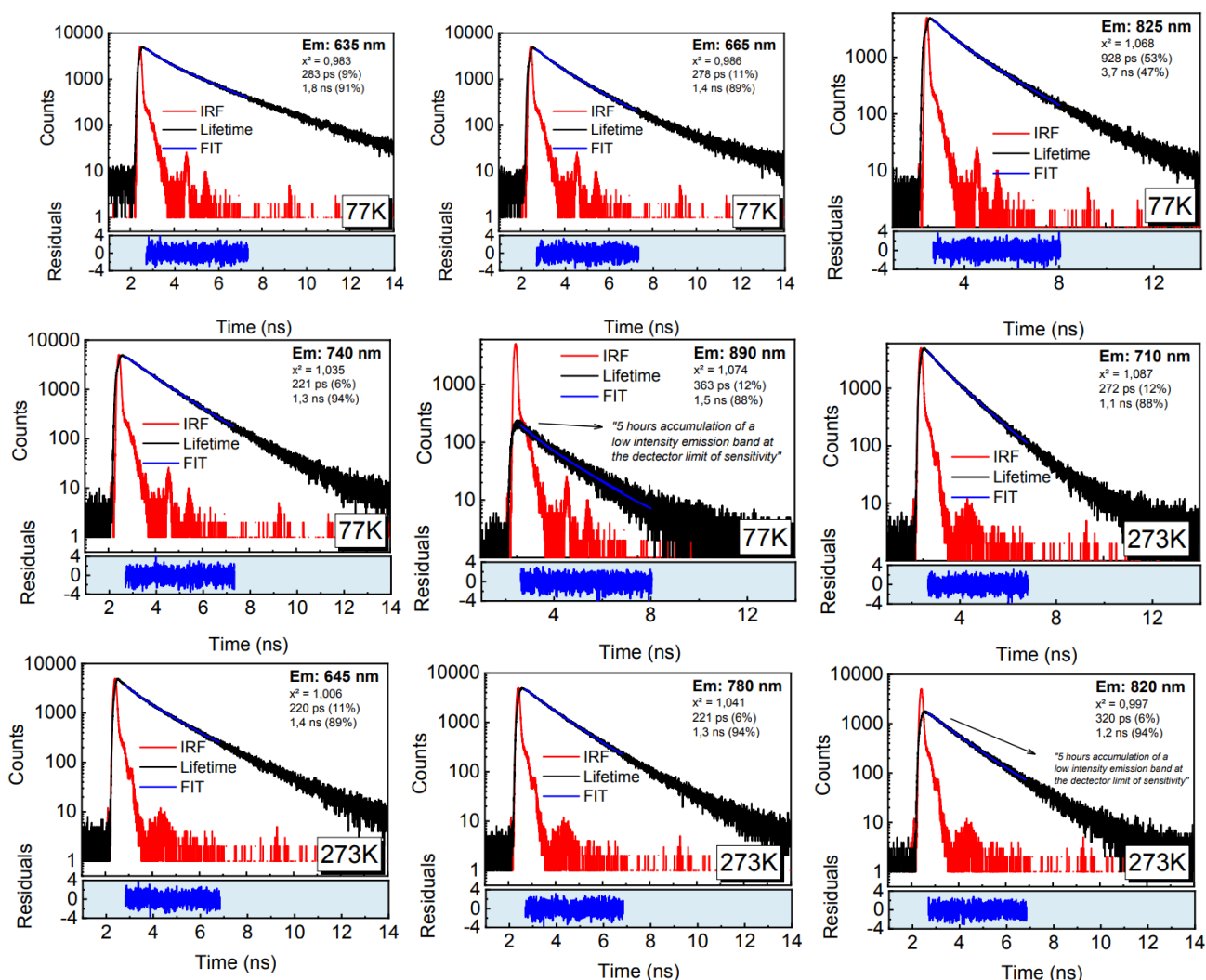
**Figure S4.** Normalized excitation spectra of **PPyP** in 2-MeTHF at 273K monitored from three emission wavelengths (a) and normalized emission spectra using three different excitations shown in (b).



**Figure S5.** Fluorescence decay traces using  $\lambda_{\text{exc}} = 443$  nm of **PPyP** at 77K in 2-MeTHF recorded at 620, 730 and 800 nm. Fluorescence decay traces using  $\lambda_{\text{exc}} = 443$  nm of **PPyP** at 273K in 2-MeTHF recorded at 665, 710 and 800 nm.



**Figure S6.** Normalized excitations spectra of **PPPyDPP** in 2-MeTHF at 273K monitored from four emission wavelengths (a) and normalized emissions spectra using four different excitations shown in (b).



**Figure S7.** Fluorescence decay traces using  $\lambda_{\text{exc}} = 443$  nm of **PPPyDPP** at 77K in 2-MeTHF recorded at 635, 665, 740, 825 and 890 nm. Fluorescence decay traces using  $\lambda_{\text{exc}} = 443$  nm of **PPPyDPP** at 273K in 2-MeTHF recorded at 645, 710, 780 and 820 nm.

## Characterization

All cyclic voltammetry measurements were performed using ferrocene as an internal standard vs Ag reference electrode. The pseudo electrode was a silver wire. A platinum electrode was used as working electrode and a platinum mesh as counter electrode. The potentials are reported vs the ferrocene/ferrocenium couple at 0 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ <sup>1</sup>. Calculations of molecular orbital energy levels from cyclic voltammetry were performed according to these equations<sup>2</sup>:

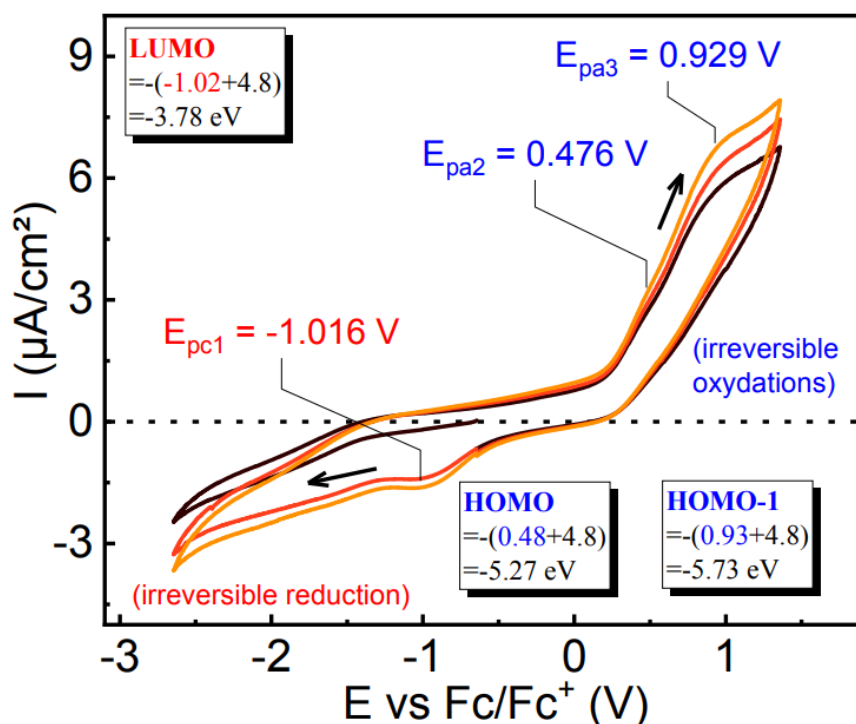
$$(1) \text{ HOMO (or LUMO)} = -(E_{pmean} + 4.8) \text{ (eV)}$$

$$(2) E_{pmean} = \left( \frac{E_{pai} + E_{pci}}{2} \right)$$

where  $E_{pai}$  and  $E_{pci}$  stands for the anodic and cathodic electrical potential peak  $i$  corrected vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . 4.8 eV was used as the HOMO energy level of ferrocene<sup>3</sup>.

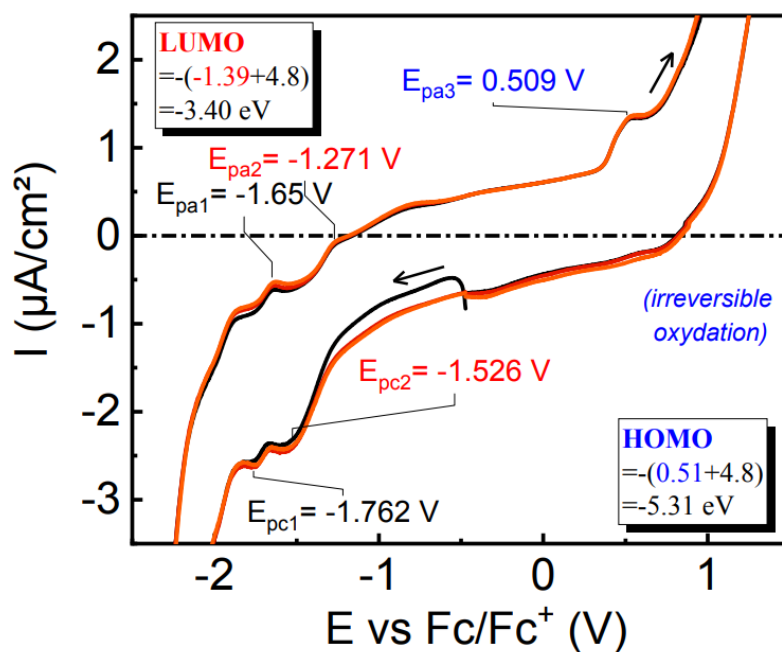
PPPyDPP was drop casted on top of the platinum electrode. The measurements were performed using a  $10^{-1}$  M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in an acetonitrile solution. The first oxidation peak is at 0.476 V corresponding to the (PPPyDPP(0)  $\rightarrow$  PPPyDPP(+I)) transition and the second one is at 0.929 V corresponding to the (PPPyDPP(0)  $\rightarrow$  PPPyDPP(+II)) process. These two oxidations are irreversible and placed the HOMO at -5.27 and HOMO-1 at -5.73 eV. The first reduction peak corresponds to (PPPyDPP(0)  $\rightarrow$  PPPyDPP(-I)) and is placed at -1.016 V giving a LUMO at -3.78 eV. The values are below that for the HOMO and LUMO manifolds reported for PPDPP (respectively -5.32 and -3.87 eV),<sup>4</sup> which is consistent with the generally observed decrease in HOMO and LUMO energy levels depicted for PyDPP-based molecules<sup>5</sup>. However, because the reduction peaks for these two electrochemical processes were not localized with precision, only an underestimation of the true MO energy could be possible.



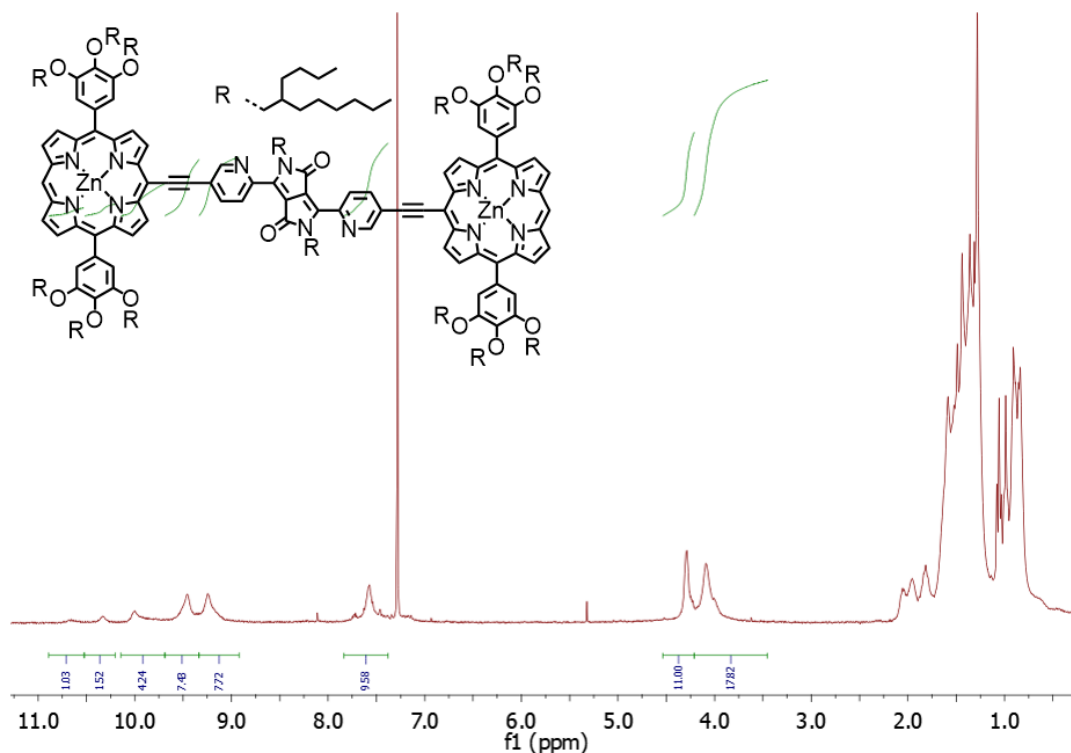


**Figure S8.** Cyclic voltammogram of **PPPyDPP** measured at 200 mV/s in acetonitrile. Detailed calculations of the HOMO, LUMO and  $E_{\text{gap}}$  are given inside insets.

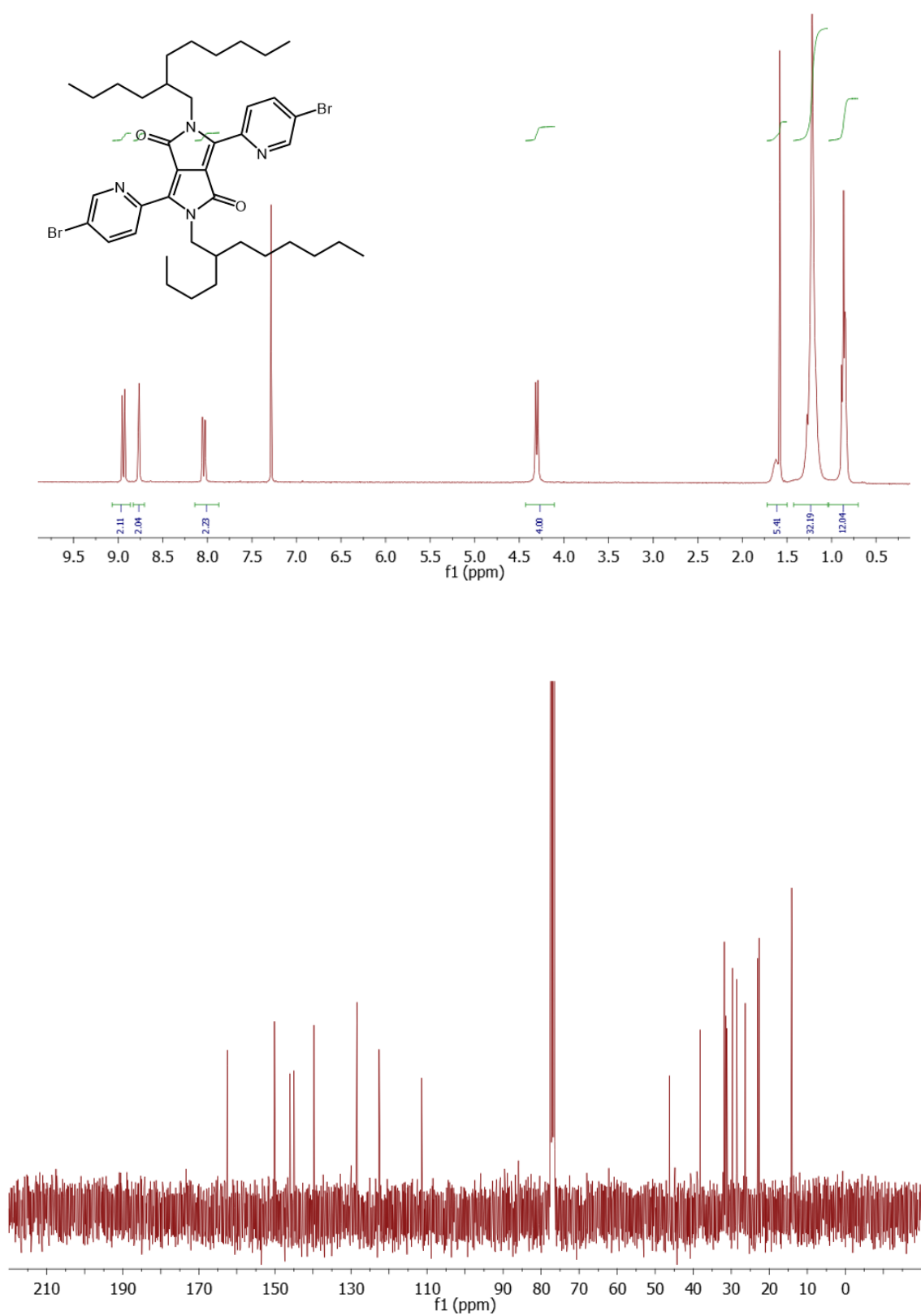
The cyclic voltammogram of **PPyP** ( $5.10^{-4}$  M) was measured in a solution of  $10^{-1}$  M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in dichloromethane. The oxidation peak at 0.509 V corresponds to the irreversible ( $\text{PPyP}(0) \rightarrow \text{PPyP}(+\text{I})$ ) process placing the HOMO energy level of -5.31 eV. The first reduction ( $\text{PPyP}(0) \rightarrow \text{PPyP}(-\text{I})$ ) peak is found at  $E_{\text{p2mean}}$  of -1.39 V ( $E_{\text{pa2}}/2 + E_{\text{pc2}}/2$ ) corresponding to a LUMO level of -3.40 eV. The second reduction peak ( $\text{PPyP}(0) \rightarrow \text{PPyP}(-\text{II})$ ) is found at  $E_{\text{p1mean}}$  of -1.71 V ( $E_{\text{pa1}}/2 + E_{\text{pc1}}/2$ ) corresponding to a LUMO+1 energy level of 3.09 eV. These energy levels give a band gap of 1.91 eV ( $\lambda = 649$  nm), which is slightly overestimated due to the irreversible wave ( $\text{PPyP}(0) \rightarrow \text{PPyP}(+\text{I})$ ) which is in good agreement with the optical band gap ( $\lambda_{\text{opt}} = 692$  nm) obtained from the intersection of the normalized absorption and emission spectra of PPyP. HOMO energy level of PPyP and PPPyDPP are similar, however the LUMO level of PPyP of -3.40 eV is 0.38 eV higher than that for its related polymer. These changes in LUMO levels are attributed to the lower content of PyDPP in PPyP. Indeed, PyDPP is known to decrease LUMO energy level<sup>5</sup>.



**Figure S9.** Cyclic voltammogram of **PPyP** measured at 100 mV/s in dichloromethane. Detailed calculations of the HOMO and LUMO levels, and  $E_{\text{gap}}$  are given inside insets.



**Figure S10.**  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of **PPyP** in  $\text{CDCl}_3$ . Aromatics peaks position, integration and shaped are inexact due to Pyridin-Zn porphyrin interactions in solution.



**Figure S11.**  $^1\text{H}$  (top) and  $^{13}\text{C}$  NMR (bottom) spectra of **Br-PyDPP** in  $\text{CDCl}_3$

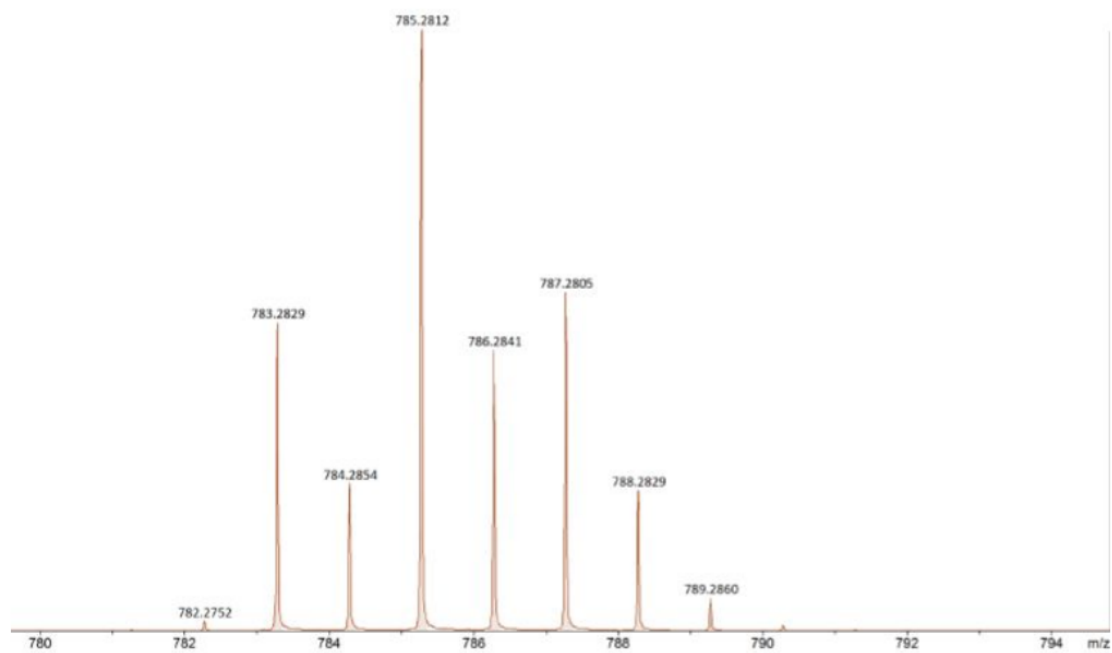


Figure S12. High resolution ESI<sup>+</sup> of Br-PyDPP

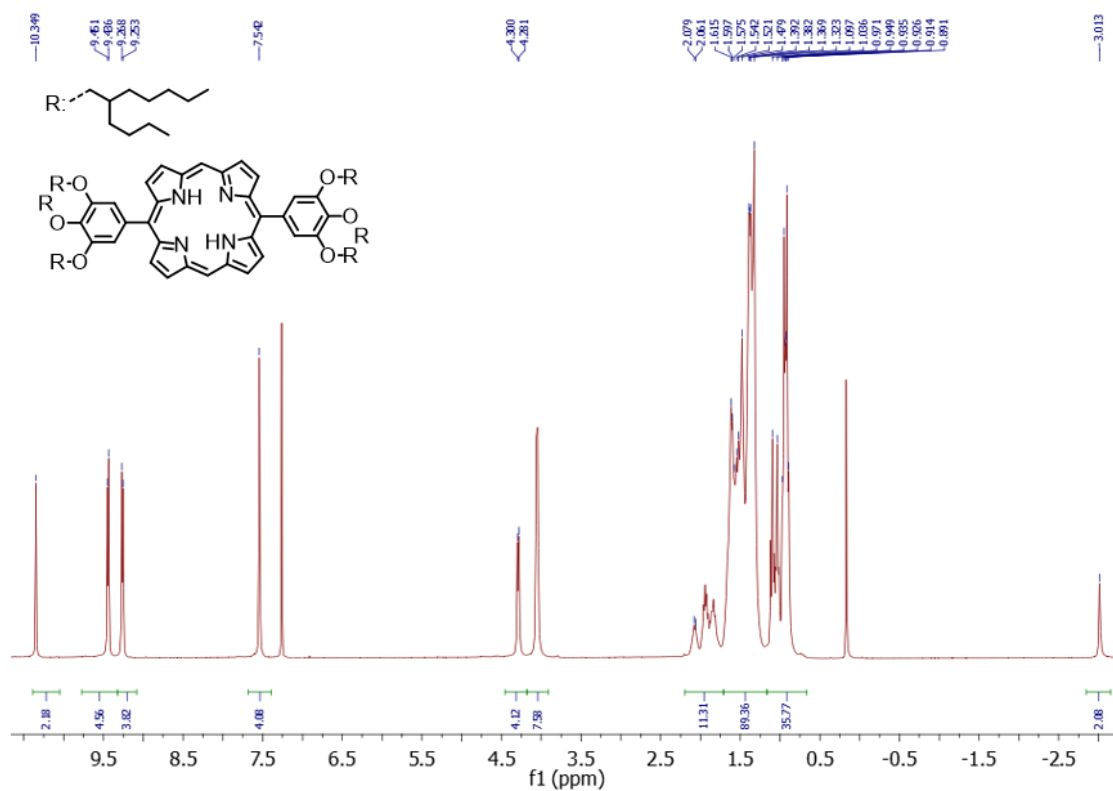
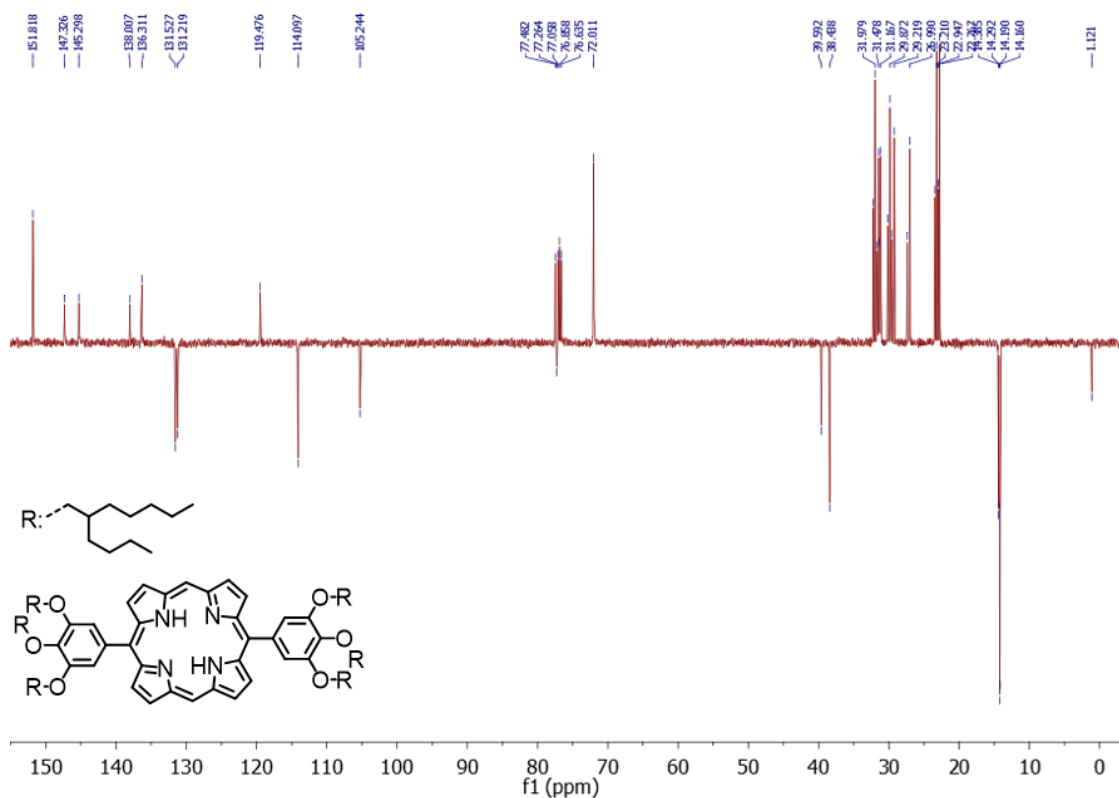


Figure S13. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of zinc(II)(5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-10,20-porphyrinate in CDCl<sub>3</sub>]- 10,20-porphyrinate in CDCl<sub>3</sub>



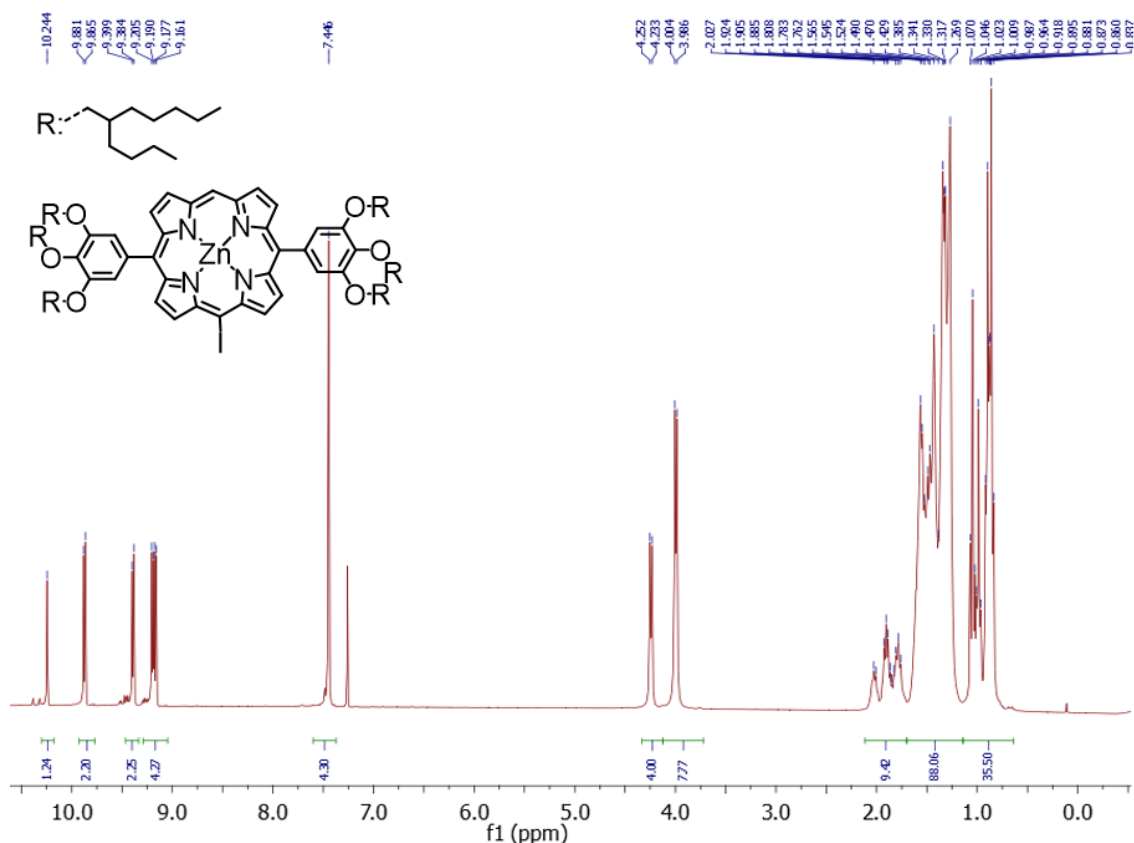


Figure S16. <sup>1</sup>H-NMR NMR spectrum of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)-phenyl]-20-porphyrinate in CDCl<sub>3</sub>

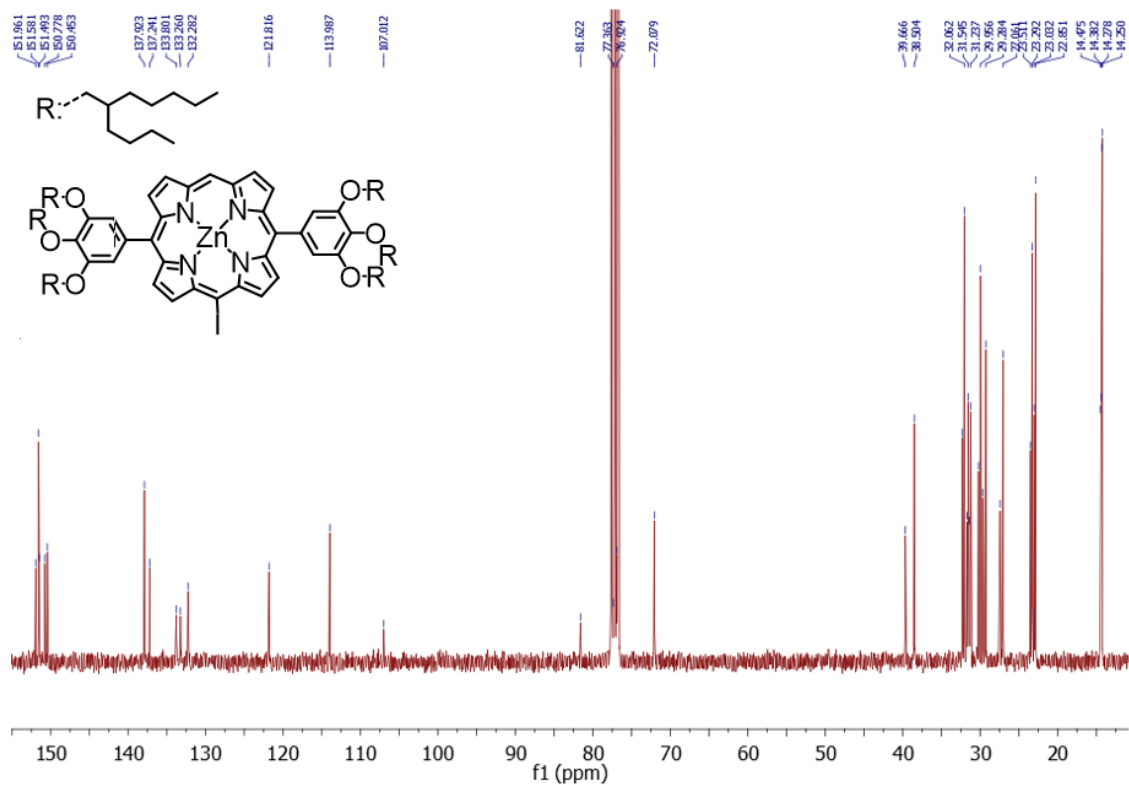


Figure S17. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate in CDCl<sub>3</sub>

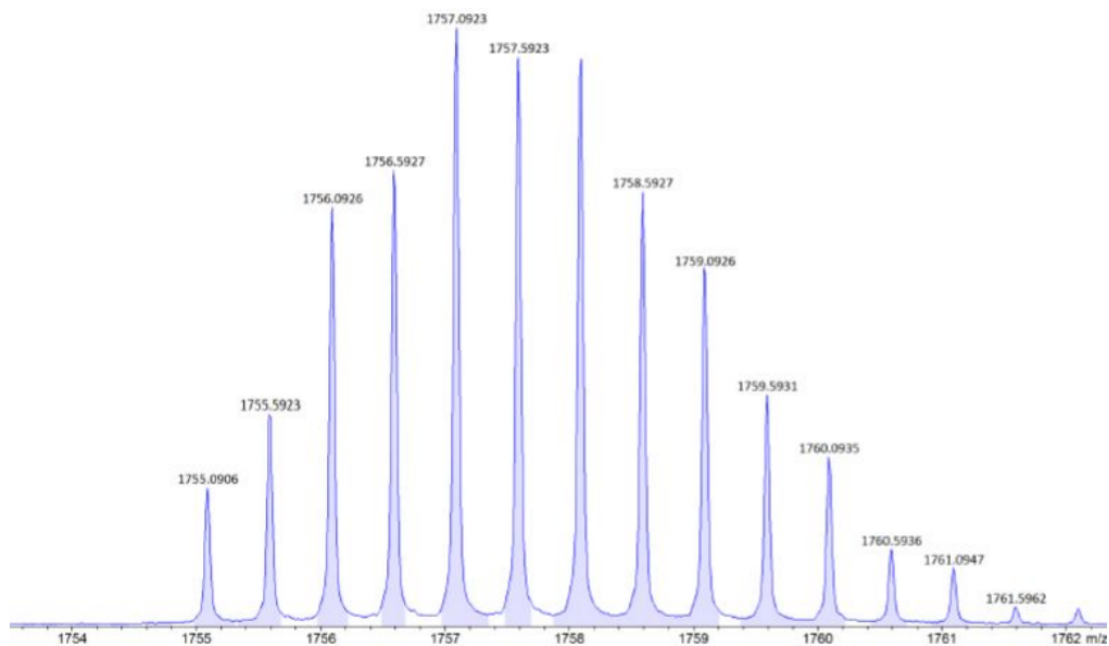


Figure S18. High resolution ESI+ of zinc(II)(10-iodo-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)phenyl]-20-porphyrinate

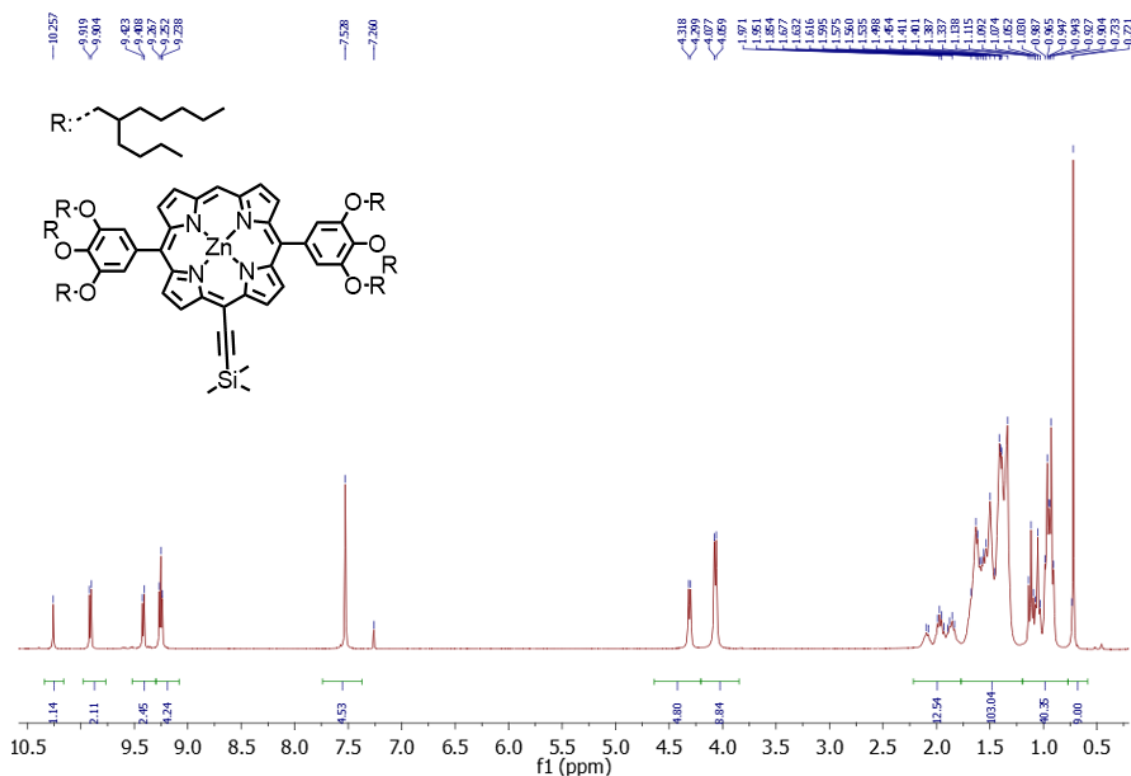


Figure S19.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)-phenyl]-20-porphyrinate in  $\text{CDCl}_3$

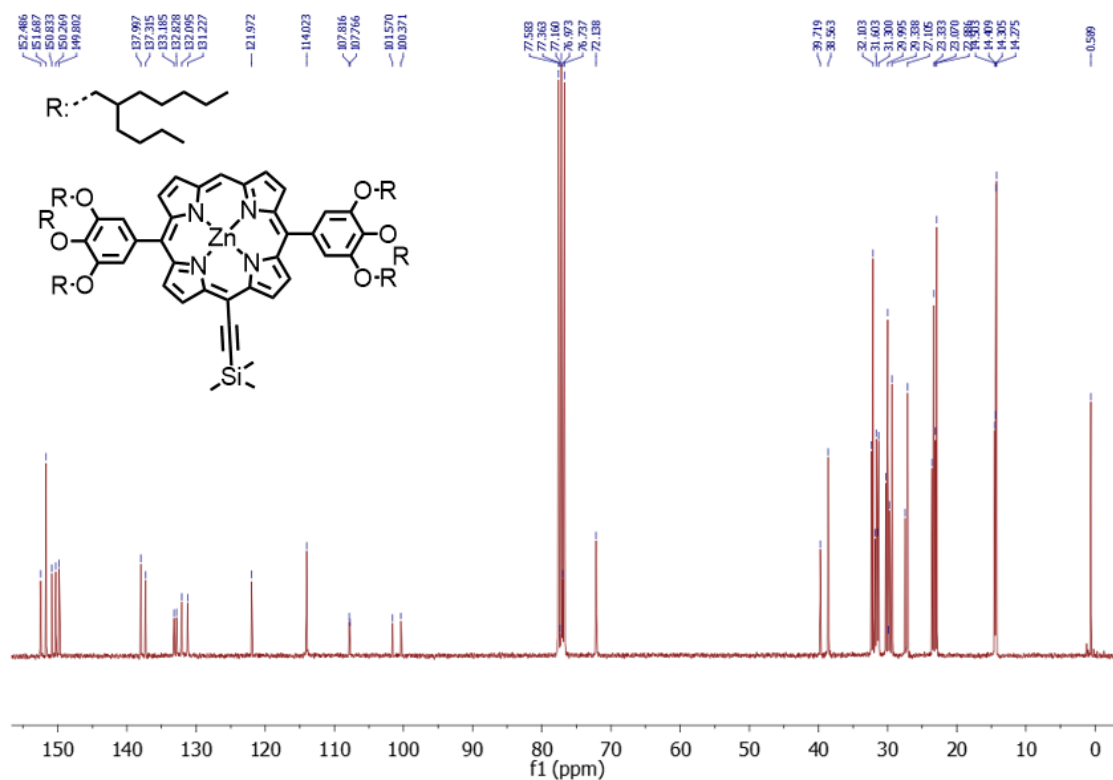


Figure S20. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)-phenyl]-20-porphyrinate in CDCl<sub>3</sub>

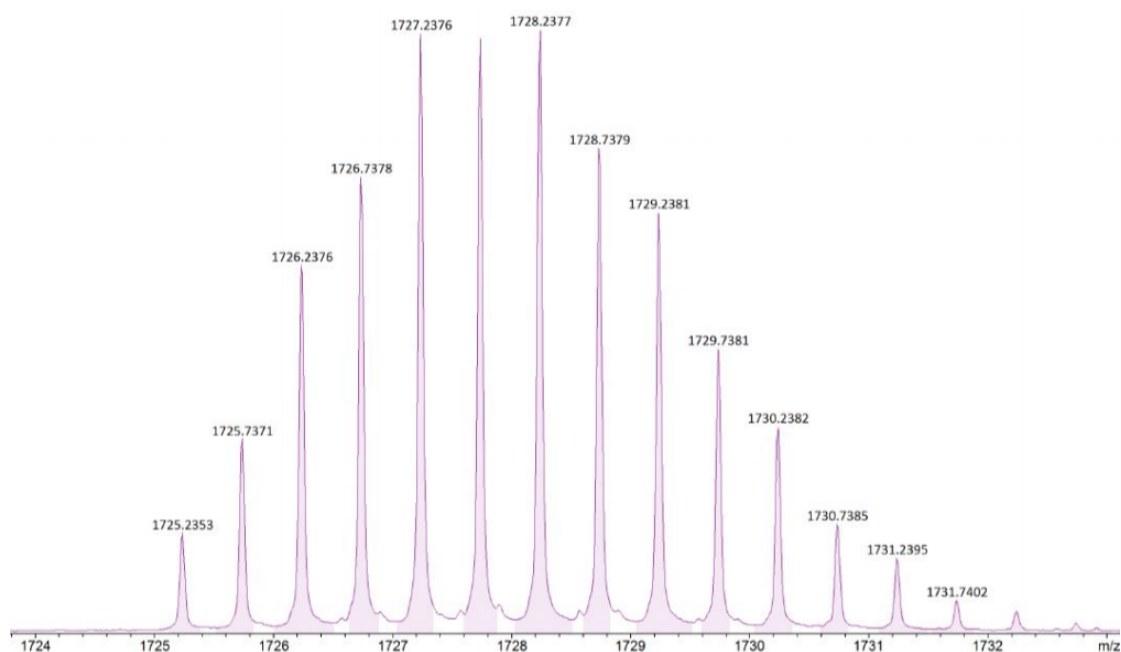


Figure S21. High resolution ESI+ of zinc(II)(10-[(trimethylsilyl)ethynyl]-5,15-bis[3,4,5-tris(2-butyloctyloxy)-phenyl]-20-porphyrinate



## References

- (1) Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C. Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements. *Inorg. Chem.* **1980**, 19 (9), 2854–2855.
- (2) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (20), 2367–2371.
- (3) D’Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. Relationship between the Ionization and Oxidation Potentials of Molecular Organic Semiconductors. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2005**, 6 (1), 11–20.
- (4) Bucher, L.; Tanguy, L.; Fortin, D.; Desbois, N.; Harvey, P. D.; Sharma, G. D.; Gros, C. P. A Very Low Band Gap Diketopyrrolopyrrole–Porphyrin Conjugated Polymer. *Chempluschem* **2017**, 82 (4), 625–630.
- (5) Sun, B.; Hong, W.; Aziz, H.; Li, Y. A Pyridine-Flanked Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Donor–Acceptor Polymer Showing High Mobility in Ambipolar and n-Channel Organic Thin Film Transistors. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (6), 938–945.

# Chapitre 5: Ultrafast Energy Transfer From Local Exciton To Intermolecular CT States In A Supramolecular Model Of The Donor-Acceptor Interfaces

## 5.1 Le projet

Le travail présenté dans le chapitre 5 est un essai de reconstruction en solution de l'interface donneuse acceptrice des *bulk heterojunction* des cellules solaires. Cinq ans de travaux ont mené à ces résultats. Le but du projet initial était de déterminer la vitesse de transfert d'électron entre le PPFQ (chapitre 3) et du graphène chimiquement réduit. Les nombreux échecs de designs moléculaires, de méthodologie d'analyse et stabilité des interactions supramoléculaires ont fait évoluer la conception méthodologique de ce projet. Les résultats obtenus cristallisent aussi le changement de perception de la notion de transfert d'électron dans les dispositifs solaires qui a évolué au cours de ces dix dernières années. Dans un premier temps, il était pensé que le transfert d'électron était déclenché en arrivant à l'interface D-A. Le mot *déclenché* est important car il met en avant que lorsque de l'énergie est mise à disposition d'un donneur touchant un accepteur alors, il se déroule spontanément un transfert d'électron. Il apparaît de plus en plus que la notion de transfert d'électron n'est pas aussi séquentielle qu'initialement proposée. Le complexe de transfert de charge joue un rôle central et son existence même, le simple fait qu'il représente une espèce photophysique présente à l'interface, est « un acte » de transfert d'électron. Le réel transfert d'électron semble en réalité être un transfert d'énergie d'un exciton de la phase pure, qui possède, lui, une localisation électron/trou centré sur lui-même, vers un complexe de transfert d'électron qui possède une localisation électron/trou polarisée et séparée entre le donneur et l'accepteur du complexe : le transfert d'électron.

Dans cet article, les synthèses des deux catégories de molécules ont été rapportés. Les premières sont les *substrats graphitiques*: le premier est du graphène réduit chimiquement. Il a la particularité de former une solution colloïdalement stable de feuillets mono-, bi- et tricouches de graphène. Leurs extrémités sont oxydées mais disposent de large surface de graphène « pure » intact. Le second est le nanoruban de graphène. Il a été synthétisé par une approche « bottom-up » (en dix étapes de synthèse dont huit linéaires avec un rendement cumulé de  $\sim 8\%$ ) et a la particularité d'avoir une bande interdite  $\sim 2.25$  eV correspondant à un  $\lambda = 550$  nm contrairement au graphène qui n'a pas de bande interdite mais un cône de Dirac (*i.e.* une HOMO et une LUMO qui se touchent en un point précis). La seconde catégorie de molécules est appelée *sondes* (*i.e. probes* en anglais dans l'article). Comparée à la taille de substrats graphitiques, ces molécules sont de « petits colorants ». Ils proviennent des quatre catégories classiques de motifs (diketopyrrolopyrrole, bodipys, porphyrines, pérylène bisimides) régulièrement rapportées dans les couches actives des dispositifs solaires organiques. Chacun des colorants possède un ou deux pyrènes qui leurs permettent de « coller » sur les surfaces graphitiques et de former, en solution, des interactions supramoléculaires avec les substrats graphitiques et de disperser ainsi le long de leurs surfaces des complexes de transfert de charges.

La première partie de l'article se concentre sur l'interaction entre les différentes sondes et le graphène réduit chimiquement. Cette partie sert de preuve de concept que les complexes intermoléculaires existent bien. C'est aussi un clin d'œil aux résultats initialement présentés au commencement du projet de thèse dans une demande de subvention CRSNG. Celle-ci proposait la détermination des vitesses de transfert d'électrons, aller et retour, entre le PPFQ et le graphène. Sans surprise, les vitesses de transfert aller sont comparable voir inférieures à la durée du pulse laser ( $< 150$  fs). Cependant, de manière plus inattendue, la plus lente vitesse de retour d'électron est de 180 fs. Des vitesses de retour aussi rapide font office de singularité dans la littérature. Un retour aussi rapide de l'électron à l'état fondamental est aux antipodes des propriétés attendues pour une interface donneuse acceptrice appliquée à un dispositif solaire organique.

La seconde partie de l'article décrit l'accroissement de la bande interdite du graphène grâce au GNR et permet d'évaluer la possibilité d'allonger cette durée de vie. La durée de vie est allongée avec succès à 302-483 ps, soit une valeur typiquement rapportée dans la littérature pour la durée

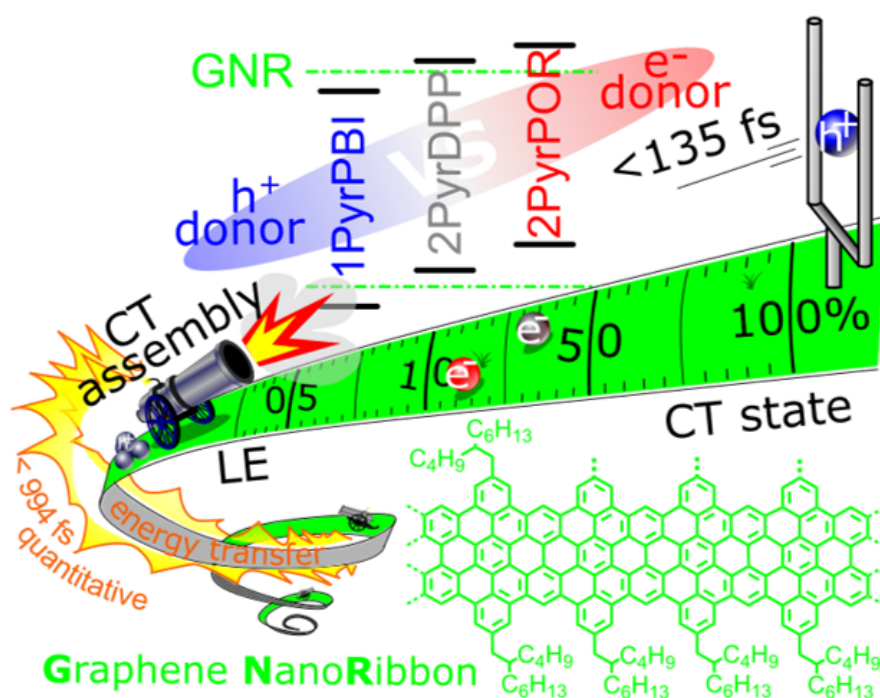
de vie de complexes intermoléculaires de transfert de charges extraites de dispositifs solaires *bulk heterojunction* fonctionnels. Plus important encore, cette seconde partie permet d'avoir une vision sans précédent sur la forme de l'absorption du complexe de transfert de charge. Ayant accès à une excitation sélective du donneur ou de l'accepteur du complexe de transfert de charge, il est possible d'exciter sélectivement l'accepteur seul et d'observer le GSB résultant. Celui-ci représente « l'absorption » du complexe de transfert de charge pur. Ce travail a été publié en juillet 2020 dans *The Journal of Physical Chemistry C* par Loïc Tanguy, Alexandre Fleury, Paul-Ludovic Karsenti, Gessie Brisard, Armand Soldera et Pierre D. Harvey. Il faut souligner que le résumé graphique original a été ici gardé dans ce chapitre. Il a été changé au cours de la dernière révision afin d'adapter le manuscrit à la politique éditoriale de *The Journal of Physical Chemistry C* prescrivant l'« humanisation » des processus moléculaires. La partie calcul théorique est faite par Alexandre Fleury, les mesures d'absorption transitoire par Paul-Ludovic Karsenti et la partie synthèse/caractérisations photophysiques par Loïc Tanguy. L'article a été rédigé par Alexandre Fleury et Loïc Tanguy sous la supervision du Professeur Pierre D. Harvey. Le Professeur Armand Soldera et la Professeure Gessie Brisard ont participé à la révision de l'article.

## 5.2 L'article soumis dans *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020, 124, 30, 16248–16260

### Ultrafast Energy Transfer From Local Exciton To Intermolecular CT States In A Supramolecular Model Of The Donor-Acceptor Interfaces

Loïc Tanguy, Alexandre Fleury, Paul-Ludovic Karsenti, Gessie Brisard, Armand Soldera and Pierre D. Harvey\*

Department of Chemistry, University of Sherbrooke, 2500 bd de l'Université, Sherbrooke, QC J1K 2R1, Canada



#### 5.2.1 Abstract

The donor-acceptor contacts in bulk heterojunctions (BHJ) is the birthplace of the primary energy leaks in organic solar cells (OSCs):  $V_{oc}$  (voltage at open circuit) losses. These interfaces are the least understood and the least accessible experimentally. A bottom up approach is now introduced to mimic this interface via supramolecular interactions of two graphene-based materials: reduced graphene oxide, RGO, and, graphene nanoribbon, GNR, with six different pyrene-linked dyes used as probes to assess the photophysical changes observed upon interface formation in a donor-acceptor bulk heterojunction device. These assemblies are secured through strong  $\pi-\pi$  interactions between pyrene anchors and GNR, and the formation of these probe-GNR assemblies were studied by absorption spectroscopy. A total of

eleven static charge transfer (CT) complexes were identified in 6 different donor-acceptor models of the interface, and their properties and dynamics were studied by steady state, time-resolved fluorescence and transient absorption spectroscopy. Three distinct cases were identified: 1) non-harvesting CT assemblies, 2) harvesting and emissive CT states and 3) harvesting but non-emissive CT complexes. The excitons of the GNR chains are rapidly fully channeled to the CT complex ( $< 1$  ps). Depending on the driving force, the formation of long-lived CT states (302-483 ps) is observed. A three-state model, with a coupling between a CT state and a local exciton (LE), is used to describe the behavior of this interface. A  $\text{HOMO}_{\text{GNR}}\text{-HOMO}_{2\text{PyTPBI}}$  energy gap of 0.16 eV is found large enough to efficiently promote a pure charge transfer state at the interface.

### 5.2.2 Introduction

The discovery of the bulk heterojunction (BHJ) morphology in 1995 by Heeger,<sup>1</sup> followed by the observation of the ultrafast electron transfer process ( $< 100$  fs) in 2001,<sup>2</sup> which is more than one order of magnitude faster than any other competitive processes, led to the exciting prospect of producing efficient organic solar cells (OSC) reaching the 30% Shockley-Queisser limit.<sup>3</sup> This theoretical target has almost been fulfilled. Indeed, excitons' harvesting can be reach 100% (injected exciton  $\rightarrow$  charge generation),<sup>4,5</sup> and charge separation can be almost free of recombination when an optimal film morphology is obtained<sup>6</sup> and charge extraction in OSCs can be found almost free of losses. Yet, the difference between the state-of-the-art 17% power conversion efficiency (PCE),<sup>7</sup> a record for OSCs compared to the 26.1% PCE for single crystal Si cells highlights the remaining major energy leaks of bulk heterojunctions solar cells:  $V_{\text{oc}}$  losses. Organic semiconductors generally exhibit a  $\sim 1.4\text{-}1.8$  eV band gap. However,  $V_{\text{oc}}$  in OSCs are typically found in the  $\sim 0.7\text{-}0.9\text{V}$  range. This discrepancy between the maximum electrical potential extracted from a photon and the maximum electrical potential available at electrodes is at the origin of  $V_{\text{oc}}$  losses, which are usually reported in a range between 0.6 and 1 eV.<sup>8</sup>

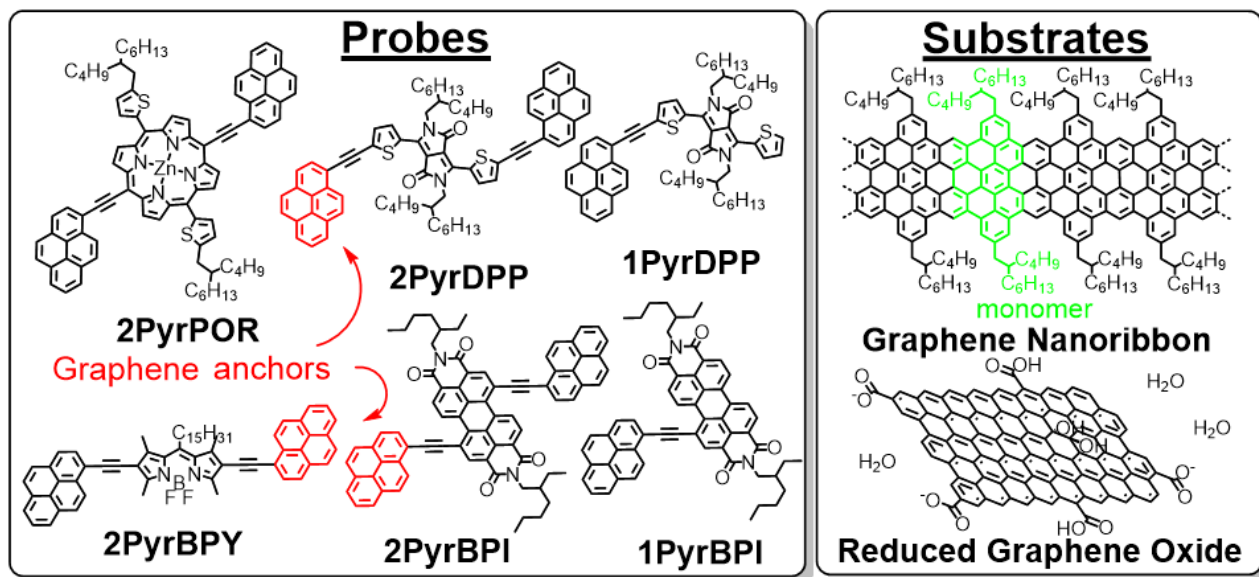
Investigations focussing on the origins of the  $V_{\text{oc}}$  losses pointed at the donor-acceptor interface. In fact,  $V_{\text{oc}}$  has been correlated to the energy of the intermolecular charge transfer state ( $E_{\text{CT}}$ ).<sup>9</sup> Indeed,  $V_{\text{oc}}$  equals  $E_{\text{CT}}$  at 0 K but decreases as the temperature increases due to temperature-dependent damping constants associated with both non-radiative and radiative losses of the intermolecular charge transfer state.<sup>10</sup> These states are the central issue but their investigations are hampered by critical experimental challenges. First, their emission quantum yields range from  $10^{-9}$  to  $10^{-6}$ ,<sup>11</sup> thus increasing the technical difficulty when using of fluorescence spectroscopy to efficiently monitor their excited state behavior.

Second, the small number of CT complexes species is negligible compared to that of the donor and acceptor species in the bulk. Upon excitation of a BHJ solar cell, BHJSC, only a very small fraction of the formed excitons includes CT assemblies for which their signals are strongly diluted within the much larger signals of the pure donor and acceptor. Third, in addition to this morphology-based issue appears a kinetic one: the electron transfers occurring at these interfaces are ultrafast (*i.e.* in the same order of magnitude to the time scale of photon absorption; femtosecond, fs).<sup>12</sup> Consequently, the measurement of a fs-photophysical event requires higher sample concentrations, which goes against the nature of the biphasic BHJ mixture as entropy tends to decrease in the blend, also simultaneously decreasing the amount of CT complexes in the bulk. These issues synergetically add up rendering their studies in the bulk and “in vivo” understanding of the detailed photophysical behaviors of this interface quasi-impossible. Apart from reported visible pump infrared probe experimental data, their dynamics lied hidden within the ambient noise,<sup>13</sup> which likely explain why unambiguous observation of a “pure CT complex absorption” (*i.e.* from 350-900 nm) has yet to be reported. The obtention of the “pure absorption” of the CT complex, which is the photophysical footprint of these entities, was tentatively demonstrated using photoacoustic spectroscopy. However, no clear evidence was then obtained.<sup>14</sup> Concurrently, the use of photothermal deflection spectroscopy was also considered as a technique to pin down these CT states, but it is also bound to fail since this technique is hampered by a mixture of spectral features, including CT complexes and pure donor and acceptor signals.<sup>15</sup> This work addresses this crucial point.

To the best of our knowledge, what seemingly is the closest reported investigation of the “pure” absorption spectra of these CT complexes involves the use of a gaussian fit of the lowest energy absorption tail of a photovoltaic external quantum efficiency spectrum (EQE<sub>PV</sub>).<sup>16</sup> This state-of-the-art method used to extract the excited state energy of the CT state,  $E_{CT}$ , from BHJSCs consists in intersecting: (1) the gaussian fit of the low-energy absorption tail obtained from EQE<sub>PV</sub> traces and (2) the gaussian fit of the emission recorded from external electro-luminescence yield (EQE<sub>EL</sub>), both normalized on a same spectrum. This convenient method is commonly used but also has some limitation. Indeed, slight variations in the absorber thickness have been reported to yield a dramatic variations in the resulting  $E_{CT}$  energy (up to 0.35 eV),<sup>17</sup> again, impeding further the understanding of these diluted and fragile intermolecular CT complexes.

To overcome these practical problems, a new approach is herein proposed. Instead of studying these CT complexes in the bulk (active layer) of BHJSCs, intermolecular CT complex models are constructed from a bottom-up synthesis of the interface. Both face-on and edge-on donor-acceptor interactions are

known to occur at interfaces<sup>18</sup> but face-on CT assemblies have also been reported to exhibit higher PCEs than their edge-on counterparts.<sup>19</sup> Herein, face-on interface models using  $\pi$ -stacking anchoring groups are reported (left inset, Scheme 1).



**Scheme 1.** Left: structures of the pyrene-containing dyes for adsorption studies on graphene-type macromolecules. Right: structure of graphene-based substrates: reduced graphene oxide is used as a zero band-gap material and graphene nanoribbon is used as a semi-conducting material.

Pyrenes are known to adsorb on graphene surfaces with a calculated adsorption energy of -0.54 eV,<sup>20</sup> which is also experimentally evaluated to be -0.27 eV based on AFM unbinding energy measurements from graphite.<sup>21</sup> These values are large enough to overcome the potentially dissociative thermal energy at room temperature ( $k_bT \approx 0.03$  eV at 300 K). In the BHJSCs, the donor and acceptor molecules are in direct contact with each other forming CT complexes. These species are “locked” in their positions by the solid-state nature of their environment upon fabrication of the active layer. Here, one or two “anchoring” pyrene groups are used to stabilize the cofacial CT assemblies. They are first tested on reduced graphene oxide (RGO, right inset, Scheme 1), a typical graphitic material forming mono-, bi-, and tri-layers of graphene sheets dispersed in water (TEM, Figure S1). It is a gapless material, which is tested as a proof of concept of the supramolecular interaction between probes and graphene-like materials. Graphene nanoribbons (GNR, right inset, Scheme 1), a 1D graphitic polymer of 35 units ( $M_{\text{monomer}} = 717$  g.mol<sup>-1</sup>,  $M_n = 25$  kg.mol<sup>-1</sup>, Figure S2) is also investigated. Thanks to its bandgap ( $E_{\text{gap}} = 1.9$  eV), it is used as a “real” template of the donor-acceptor interface found in organic solar cells. Notably, the CT states and CT complexes/assemblies are two different concepts. The CT state is the excited state of these molecular models with a strong  $D^+A^-$  character. The atomic contributions

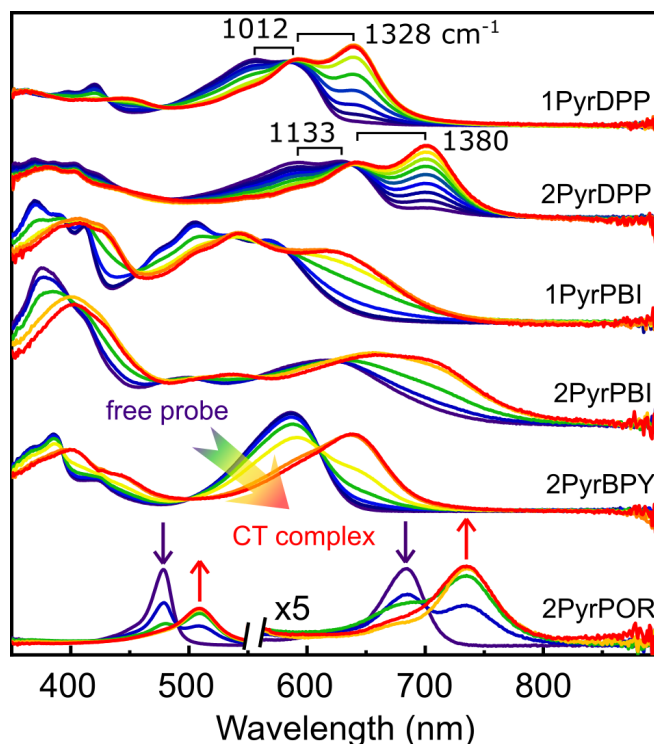


of the HOMO are localized on the donor whereas those for the LUMO are localized on the acceptor forming a highly polarized excited state when excited. The CT complex/assembly is the physically “forced exciplex” formed by the dyes and graphene-based materials. An excited CT complex can exhibit electronic transitions based on the CT state, but they can also be mixed with a  $S_1$  state, which can be localized on either the donor or the acceptor moieties of the CT complexes referred as localized exciton (LE) and thus forming mixed LE-CT states. To the best of our knowledge, these supramolecular complexes are the most well-defined systems to mimic the solid-state interface. Conveniently, these models disperse easily in solution, which guarantees both high purity and appropriate concentrations of these interface models, elucidating the behavior of these mysterious interfaces.

### 5.2.3 Results and Discussion

**Proof of concept of probe adsorption on RGO.** The reliability of the method for the adsorption of the pyrene-probes was first tested on an ideal isotropic surface: RGO. All spectra reported in Figure 1 are corrected from the RGO absorption, which means that they represent the probe moiety of the CT complex absorption. However, due to the RGO weak absorptivity in the visible region, these absorption spectra are considered to be close to the pure absorption spectra of CT complexes. Upon increasing the amount of RGO of dye-containing solutions, all dyes exhibit pronounced red shifts of their absorption bands underlining the adsorption process from free to fully adsorbs dyes (purple  $\rightarrow$  red, Figure 1). This behavior is consistent with the bathochromic shifts observed for non-covalent dye<sup>+</sup>-RGO<sup>-</sup> supramolecular assemblies.<sup>22</sup> This spectral shift ranges from 0.18 eV for 1PyrDPP and 1PyrPBI (one pyrene-based dyes) to 0.19-0.21 eV for 2PyrDPP and 2PyrPBI (two pyrene-based dyes) illustrating a correlation between the adsorption strength (or the number of pyrenes) and the observed red-shift of the UV-vis bands. Indeed, a tighter adsorption of the probe onto the substrate yields a stronger stabilization of the intermolecular complex. Notably, these shifts are found to be three to ten times larger than those typically observed for covalently grafted dyes on RGO ( $\approx$  0.003-0.066 eV)<sup>23-25</sup> suggesting that these planar “permanent” bindings are more “representative” than the typical “free-standing” grafted dyes.

Concurrently with assembly formation, the vibrational spacings in the adsorption spectra of the “free” dye increase when they are bonded onto the RGO. For instance, increases of 326 and 247  $\text{cm}^{-1}$  of the vibrational spacing (from 1012 to 1328  $\text{cm}^{-1}$  for 1PyrDPP and 1133 to 1380  $\text{cm}^{-1}$  for 2PyrDPP), are depicted. These changes are significant and highlight the new electronic transitions available upon formation of probe/RGO assemblies. RGO is known for its ability to form charge transfer complexes with a broad range of molecules.<sup>26,27</sup> The facility with which they can form charge transfer complexes is also the



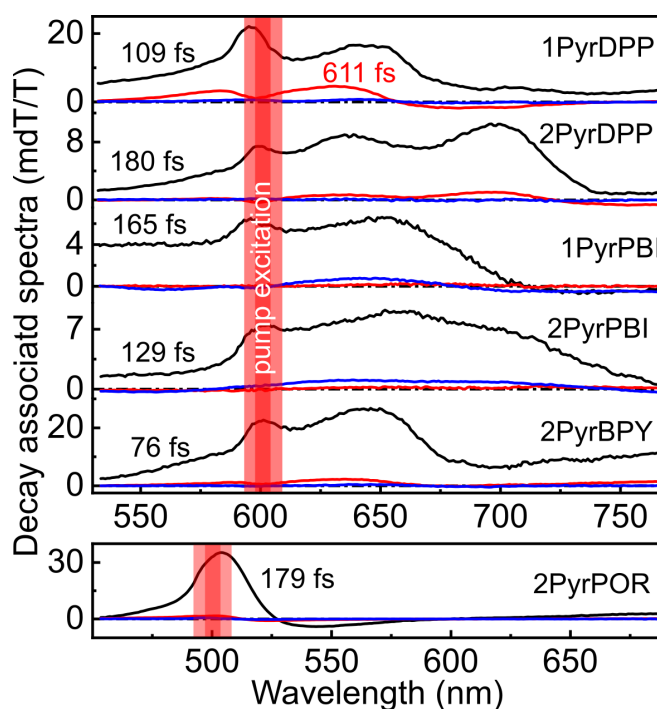
**Figure 1.** Evolution of the absorption spectra of probes in solution (purple) upon addition of RGO (measurements in DMF). All absorption spectra are corrected from the RGO absorption contributions (see Figure S3 and S4 for original spectra).

theoretical basis of molecularly doped graphene applied to photodetection.<sup>28</sup> Charge transfer complexes have also been reported for graphene-small molecule assemblies including tetracyanoquinodimethane<sup>29</sup> and naphthalene derivatives,<sup>30</sup> which are structurally close to the probes reported herein. These literature results suggest that these observed changes in the photophysical traits are due to the formation of intermolecular charge transfer complexes.

**Ultrafast quenching by RGO.** Upon probe-RGO CT assembly formation on RGO, all probe emissions turned dark. The complete absence of fluorescence prevented the measurements of the  $S_1$  lifetimes using time-resolved emission techniques. Instead, transient absorption (TA) spectroscopy was used for its ability to measure excited state lifetimes of non-emissive species.

The decay associated spectra (DAS) of all dyes adsorbed on RGO are shown in Figure 2. Markedly, all excited CT state lifetimes are found to be significantly shorter than those of the free dyes, which are generally found in the short ns time scale. For example, free 2PyrDPP and 2PyrBPY exhibit fluorescence lifetimes of 1.2 and 1.9 ns respectively (Figure S5), whereas when adsorbed on RGO, the excited CT state lifetimes fall to 180 and 76 fs, respectively (Figure 2). Worthy of note, the FWHM of

the laser pulse varies between 80 and 120 fs, the 76 fs-value cannot be considered accurate, and that of the true lifetime may be shorter. The drastic decrease of the excited state lifetimes is significantly larger than that reported for phthalocyanine covalently bound onto RGO,<sup>31</sup> for cationic porphyrins physically adsorbed on anionic RGO,<sup>32</sup> and for diketopyrrolopyrrole physically trapped in RGO sheets,<sup>33</sup> which exhibit relaxation time constants in the picosecond (ps) range. This slower time scale indicates that the quenching rates are at least one order of magnitude slower than those of the probes shown below (Figure 2). This comparison demonstrates unambiguously that the pyrene anchoring moieties provide a tight binding of the dyes onto RGO, which also suggests the presence of a likely short interplanar separation. This resilient intermolecular interaction provides appropriate models to reproduce, in solution, the forced donor-acceptor contacts at the biphasic interfaces in the active layer blend of BHJSCs.

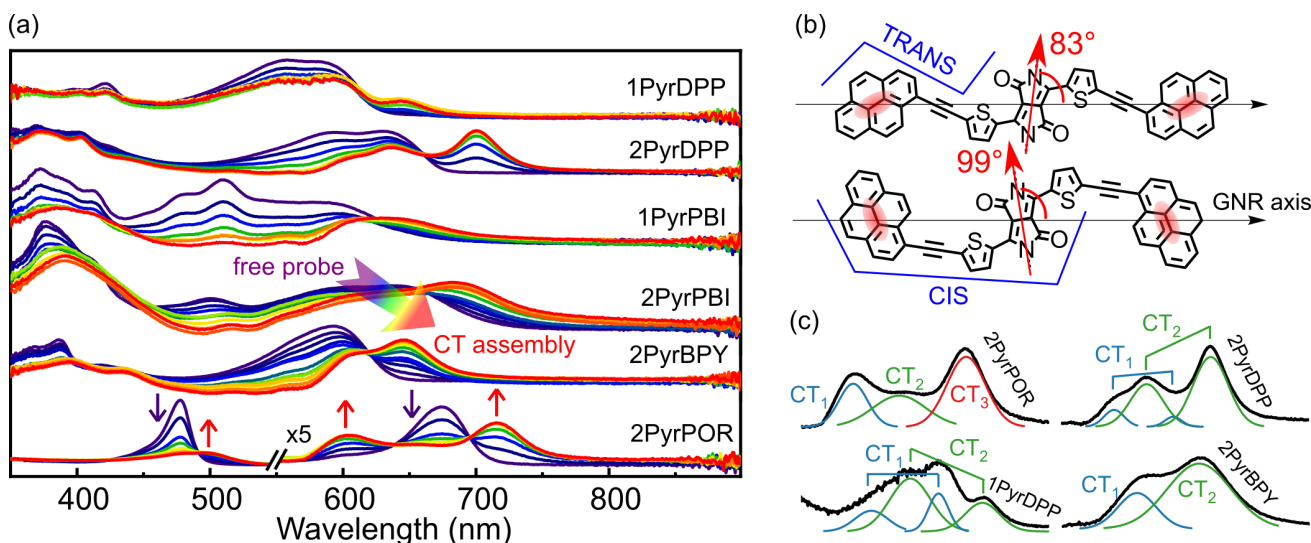


**Figure 2.** DAS of the dyes adsorbed on RGO ( $\lambda_{\text{exc}} = 600$  nm, except  $\lambda_{\text{exc}} = 500$  nm for 2PyrPOR) stabilized in jelly films (Figure S6) with increasing lifetimes (black  $\rightarrow$  red  $\rightarrow$  blue). The lifetimes are provided inside the figure for the components with enough intensity only. The blue line is the DAS obtained for any long-lived components stressing on the absence of any long-lived species.

This fast fs static quenching mechanism is explained by a rapid relaxation of the intermolecular CT state of the assemblies. Indeed, the rather small band gap material RGO ( $E_g \approx 0.5\text{-}1$  eV)<sup>34</sup> allows for a strong overlap of the Frank-Condon active vibrational wavefunctions between excited and ground states of the CT species. This feature is a direct consequence of the energy gap law,<sup>35</sup> thus efficiently assisting

the non-radiative relaxation. At first glance, this ultrafast relaxation time scale does not appear to be favorable from a photovoltaic standpoint but may be of interest for low gain and high frequency photodetection applications (which is not the purpose of this work).

**Adsorption of dye on GNR.** The assembly formation is monitored by a combination of two methods: 1) the evolution of the absorption spectra upon adding GNR to a solution containing the probes, and 2) the evolution of the concurrent fluorescence static quenching. With a remainder of  $< 5\%$  of the total dye fluorescence, it is considered that the quasi-totality of the dyes is assembled onto the GNR. Again, all spectra reported in Figure 3 are corrected from the GNR absorption, where GNR has good absorption levels in the visible region. Consequently, these spectra may not perfectly represent those of pure CT complex absorption, but they do properly depict the probe moiety of the absorption. Moreover, the transient absorption measurements below provide a more precise indication of their real absorption.



**Figure 3.** (a) Evolution of the absorption spectra of the free dyes in  $\text{CHCl}_3$  (purple) upon additions of GNR. The spectra of the fully adsorbed dyes on GNR are in red. Full probe adsorption on GNR is confirmed by the complete quenching of the probe fluorescence, Figure S7-S10. The absorption spectra are corrected for the GNR absorption (see Figure S7-S10 for original spectra). (b) Angles of the DPP-axis compared to the pyrene-pyrene axis. (c) Deconvolution of the CT complexes absorption bands into individual CT contributions.

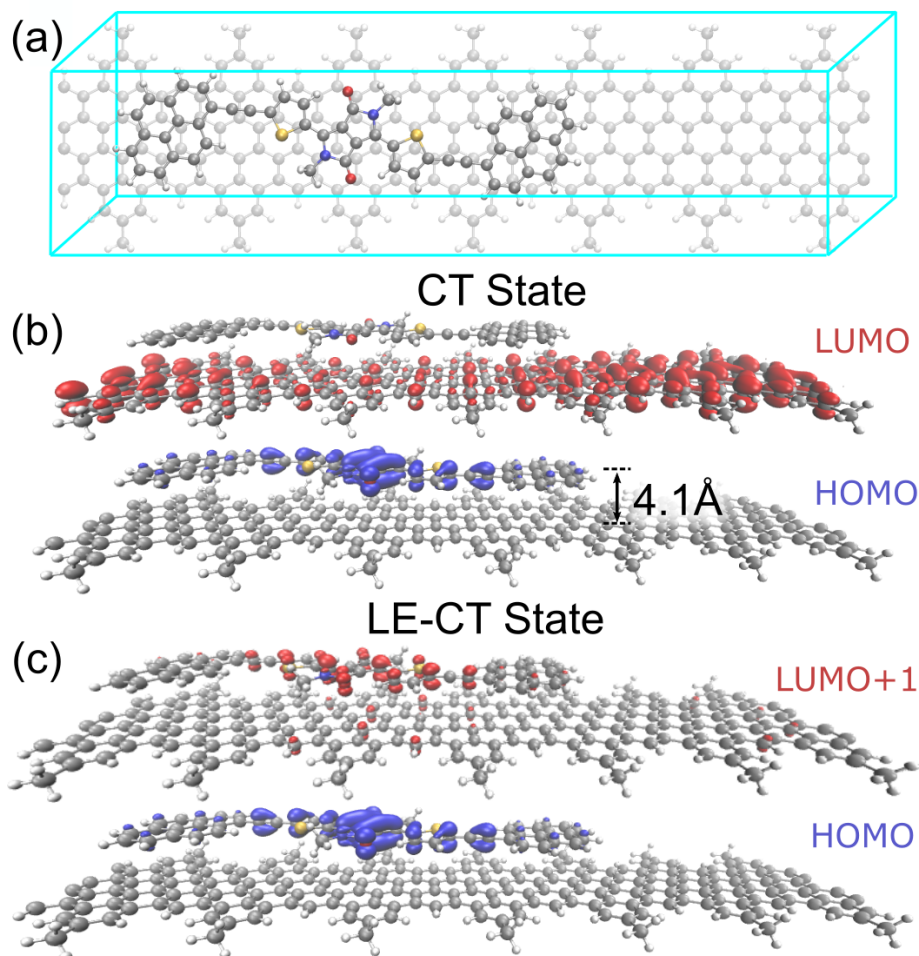
Figure 3a exhibits the monitoring of the formation of CT assemblies by UV-vis spectroscopy upon the gradual increases of the GNR concentration. The exact nature of the CT excited states (*i.e.* CT character) is uncertain as several recent reports demonstrate that donor-acceptor assemblies with close band gap can exhibit electronic transitions with various degrees of excitonic character.<sup>36,37</sup> Upon

assembly, 2PyrPOR exhibits a splitting of its Q band ( $-0.11$  eV and  $+0.21$  eV) attributed to the formation of two distinct CT assemblies. Similarly, 1PyrDPP forms two CT assemblies, characterized by two distinct absorption bands. One band is located at the same position as that of the free probe where a small change in band-shape is depicted. The second one is of weaker intensity and is red shifted by  $0.13$  eV. 2PyrDPP exhibits a first and more intense band red shifted by  $0.19$  eV and a weaker overlapping one showing a vibrational feature at  $605$  nm ( $2.04$  eV). 2PyrBPY also forms two bands of similar intensity. Both 1PyrPBI and 2PyrPBI exhibit broad structureless bands in their absorption spectra prior to adsorption on GNR rendering the evaluation of the number of CT complexes formed upon adsorption difficult.

The absence of multiple CT complexes on the isotropic RGO (Figure 1) suggests that these CT complexes do not exhibit CT absorption bands from multiple energy levels. The splitting of absorption bands upon adsorption is likely due to the presence of three different rotamers associated with the pyrene-dye linkage: cis-cis, trans-trans, and cis-trans (two examples for 2PyrDPP are shown in Figure 3c). This situation occurs during the pyrene coupling with the dyes (the last step of the synthesis). Thus, the difference in DPP-orientations with respect to the pyrene-pyrene vectors is  $16^\circ$  (cis-cis *vs* trans-trans). This situation implies that there is a difference in orientation of the transition moments with respect to that of GNR, generating different photophysical states based on the conformations. Figure 3b exhibits a possible deconvolution of these CT states using Gaussian deconvolution of the absorption spectra of the CT complexes. This deconvolution indicates the presence of several CT assemblies based on the nature of the conformation sitting on GNR. Thus, a total of eleven distinct CT assemblies was observed for these six probes (one each for 2PyrPBI and 1PyrPBI, and nine shown in Figure 3b) compared to six for the CT assemblies with RGO (Figure 1). All further photophysical measurements were performed using low probe concentrations thus guaranteeing a minimal residual of free probes (Figure S11 for further discussion).

**Charge transfer interactions.** To corroborate that these supramolecular models for the donor-acceptor interactions in BHJSCs, DFT calculations were also performed. To assess the binding nature of these assemblies, geometry optimization was performed for one dye-GNR assembly. At optimization, 2PyrDPP sits on top of the GNR (face-on) with an average interplanar separation of  $\sim 4.1$  Å (Figure 4a). This value is slightly larger than the typical 3-4 Å interplanar distance observed in exciplexes.<sup>38</sup>

The resulting simulated spectra of both 2PyrDPP and GNR match their experimental ones reasonably well. (Figure S12). The computed adsorption energy with the local-density approximation using ultra



**Figure 4.** (a) Top view of the optimized geometry of 2PyrDPP adsorbed on GNR. (C = grey; H = white; N = blue; O = red; S = yellow). The blue line represents the periodic boundary conditions. Representations of a CT state (b) and a LE-CT state (c) of this assembly. In blue, the HOMO, in red the LUMO (b) and LUMO+1 (c). Isovalue =  $\pm 0.02$ .

soft pseudo-potentials is -0.93 eV. This result is consistent with the reported value for pyrene on RGO ( $\approx 2 \times -0.54$  eV)<sup>20</sup> when considering the fact that 2PyrDPP bears two pyrene anchoring groups. Both sets of experimental findings and computational data support the observation that the forced exciplex model mimics the donor-acceptor contact in BHJSCs reasonably well.

Figure 4b,c exhibits the frontier MOs where two types of electronic transitions are depicted. The first one is weakly allowed ( $f = 0.0002$ ). The major atomic contributions on the HOMO are localized on the 2PyrDPP dye, whereas those of the LUMO are detected on the GNR. Therefore, any HOMO  $\rightarrow$  LUMO transition translates into the formation of a clear CT state, as predicted (the other molecular orbitals going from HOMO-2 to LUMO+2 are in Figure S13). Moreover, in this CT excited state, 2PyrDPP and GNR are acting as electron donor and acceptor respectively with 100% atomic contributions for each,

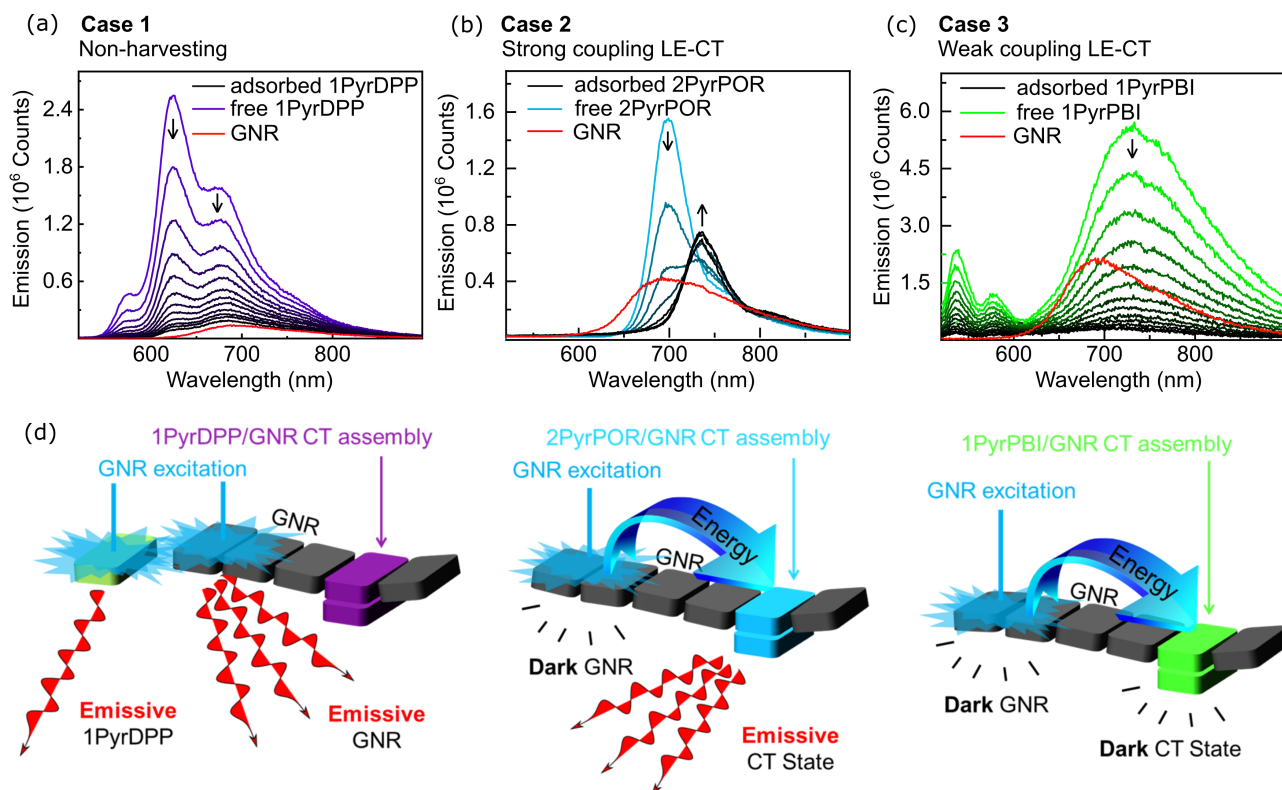
thus, exhibiting a CT state with a radical-ion pair character.<sup>39</sup> This conclusion is also consistent with reported similar exciplex systems built from small molecules in which the full atomic contributions of the HOMO and LUMO are located on different moieties of the assemblies.<sup>40</sup> The second type of transition is more allowed (HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1;  $f = 0.035$ ) and has a pronounced excitonic character with a major atomic contribution located on the probe for both the HOMO and LUMO+1. Some electron density is also present on the GNR moiety on the LUMO, which makes this electronic transition a charge transfer character largely borrowing intensity from its local exciton (LE-CT state). Similarly, to the recent calculations of Han et al.,<sup>36</sup> this computational outcome suggests that multiple electronic transitions are simultaneously available for a same CT complex with contributions localized both on the GNR alone, the probe alone or the intermolecular GNR-probe assembly.

**Energy transfer to the CT assembly.** In an OSC, excitons in the bulk are migrating inside a short volume usually within a radius of  $\sim 15$  nm<sup>41</sup> before reaching the site where the electron transfer occurs (*i.e.* where the intermolecular CT assembly is localized). Since the GNR is not fully covered (the maximum GNR coverage is  $\sim 27$ -35%, see discussion Figure S14), the uncovered GNR portion can act as a 1D-model for the bulk where excitons can migrate along the polymer chain to reach the CT site. The GNR was thus excited at 500 nm and its exciton properties upon increasing the amount of CT assemblies were assessed (black lines: GNR + CT assembly). Subsequently, this emission was compared to the emission of a solution containing an equivalent concentration of pristine GNR (red lines: GNR). Three extreme cases are described below.

The first case is the non-harvesting situation where the generated excitons on the GNR are not funneled to the assemblies leading to non-emissive CT complexes (Figure 5a and d). 1PyrDPP illustrates well this case. Figure 5a exhibits the fluorescence spectra of a diluted solution of 1PyrDPP upon gradual additions of GNR. The free 1PyrDPP emission (purple line) is gradually quenched until the residual signal consists mostly of the GNR fluorescence (black line). Indeed, the resulting 97% intensity reduction of the 1PyrDPP fluorescence leaves a final signal corresponding to the emission of pure GNR (red line). The small discrepancy (difference between the red and black line) corresponds to a linear combination of GNR emission (weak participation) and residual free 1PyrDPP (Figure S15). The remaining presence of free dyes is not unexpected considering that 1PyrDPP is the dye with the lowest GNR coverage in this study.

However, there is a duality in the effective dye adsorption on GNR and the absence of major changes in GNR emission band-shape and intensity (*i.e.* no static quenching, meaning no efficient energy nor





**Figure 5.** Evolution of the 1PyrDPP (a), 2PyrPOR (b) and 1PyrPBI (c) fluorescence spectra upon gradual GNR additions (respectively purple/blue/green to black; in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{exc} = 500$  nm, Figure S7-S10 for uncorrected absorption). The red line is the emission spectrum of free GNR (*i.e.* without CT assemblies) at the same concentration of the final addition of GNR in the dye-containing solution (black line). (d) Cartoon representing the three photophysical phenomena occurring for the GNR-probe adducts.

electron transfer between the two entities). The overall observation is that the CT assemblies are weak or non-emissive likely because of the lack of energy funneling between the GNR and CT assemblies (Figure 5d).

Among the six dyes, both 1PyrDPP and 2PyrBPY form non- or weakly harvesting GNR-adducts. Worthy of note, the 2PyrBPY-GNR adduct exhibits a 20% decrease in GNR emission intensity at full static quenching of the 2PyrBPY fluorescence (Figure S8) suggesting the presence of an inefficient energy transfer from  $\text{GNR}^*$  to 2PyrBPY. Compared to 1PyrDPP, almost no free 2PyrBPY emission is detected in the residual solution after the GNR additions.

The second case is the situation where the free GNR can act as energy donor to the assembly probe-GNR, which is also fluorescent (Figure 5b,d). Figure 5b exhibits the fluorescence spectra of a diluted solution of 2PyrPOR as a function of gradual additions of GNR. Upon additions, the fluorescence of free

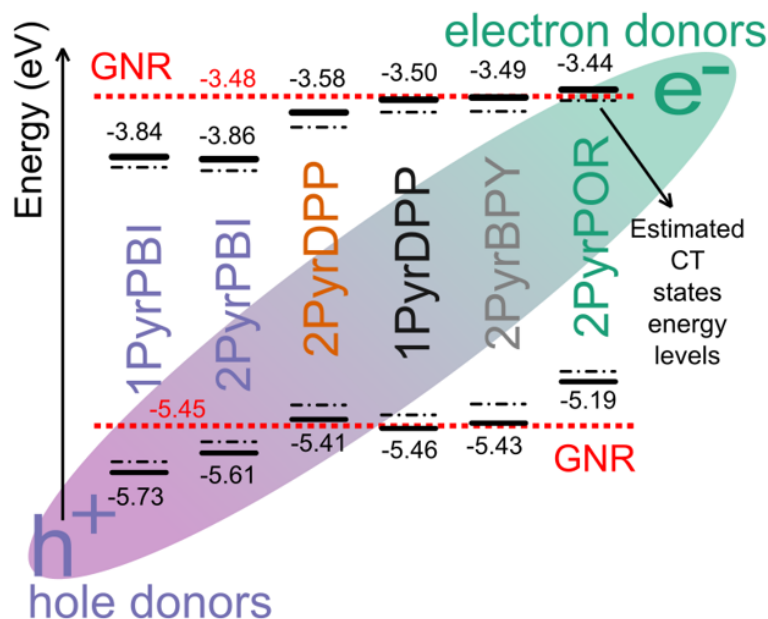


2PyrPOR (see signal at  $\sim 690$  nm; blue line) is progressively quenched. Concurrently, a 736 nm emission corresponding to the CT assembly (black line) gradually appears. The resulting fluorescence of the free 2PyrPOR is  $< 5\%$  of its original intensity, indicating that  $> 95\%$  of probes formed CT assemblies. The reorganization energy ( $\approx$  half the Stoke shift energy) of the lower CT complex is 0.03 eV (also 0.03 eV for 2PyrDPP),<sup>10</sup> which is an energy gap that is smaller than the typical values reported in the literature: 0.1-0.23 eV.<sup>42,43</sup> The excitation spectrum of this CT assembly (Figure S16) confirms that the origin of the resulting emission arises mostly from the free GNR with a rather weak participation of 2PyrPOR CT complexes. This efficient exciton harvesting by the CT assemblies must proceed by an efficient singlet energy transfer:  $\text{GNR}^* \rightarrow \text{CT}$ . The generated excited CT assemblies for 2PyrPOR/GNR and 2PyrDPP/GNR exhibit fluorescence quantum yields ( $\Phi_F$ ) of 5.7 and 5.2%, respectively, (the detail of the fluorescence quantum yield measurements is provided in Figure S17).

The last case is the harvesting GNR-probe hybrid where the CT assemblies are non-emissive and both 1PyrPBI and 2PyrPBI belong to this category (Figure 5c,d). For example, Figure 5c shows the evolution of the fluorescence spectra of free 1PyrPBI upon progressive additions of GNR. The fluorescence of free 1PyrPBI under diluted conditions is quenched progressively down to  $< 95\%$  of its original intensity. The final spectrum is almost totally free of free 1PyrPBI fluorescence and the residual intensity is much less intense than what would be anticipated for pristine GNR (*i.e.* in absence of any CT assemblies). Indeed,  $\Phi_{\text{GNR}} = 11.8\%$  whereas  $\Phi_{\text{GNR-2PyrPBI}} = 1.8\%$  for identical amounts of GNR in solution (Figure S17).

**Energy levels of the frontier MOs.** Cyclic voltammetry was used to establish the relative positions of the HOMO and LUMO of the free dyes and GNR. Figure 6 exhibits the HOMO energy levels of all dyes and GNR (the corresponding CVs are placed in Figures S18 and S19). The LUMO energy levels were deduced using the optical band gap because the LUMO energy levels were not always accessible from the CV measurements as the solvent wall of  $\text{CHCl}_3$  occurs before the reduction peak of some probes. (Note that  $\text{CHCl}_3$  is the only solvent allowing for a concentration of  $10^{-3}$  M for 2PyrPBI, for instance, which strongly tends to aggregate;  $\pi$ -stack).

The 1PyrDPP and 2PyrBPY probes exhibit the lowest offset of the frontier MO energies compared to those of GNR as they exhibit a LUMO energy difference ( $\text{LUMO}_{\text{probes}} - \text{LUMO}_{\text{GNR}}$ ) of only 0 and 0.05 eV, respectively, and a HOMO energy difference ( $\text{HOMO}_{\text{probes}} - \text{HOMO}_{\text{GNR}}$ ) of 0.02 and 0.05 eV respectively with GNR. The low energy offset for 1PyrDPP may explain the rather small red shift of the absorption bands upon CT assembly formation (Figure 3). The absence of significant fluorescence static quenching of GNR in the presence of these probes on its surface is attributed to a small spectral overlap



**Figure 6.** Energy level diagram illustrating the frontier MOs manifolds of the dyes (black line) and GNR (red - - - - line). The HOMO energy levels are extracted from the CV measurements (in  $\text{CHCl}_3$ ) whereas the energy of the LUMOs is estimated using the optical band gaps (*i.e.*  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{gapOpt}}$ ). The expected HOMO and LUMO energy levels of the CT assemblies are shown as black (- - - lines).

of the GNR emission band and the absorption band of the CT assemblies (*i.e.* called the J-integral so no efficient singlet energy transfer  $\text{GNR}^* \rightarrow \text{CT}$  assembly can occur).<sup>44</sup> This latter situation is a direct consequence of the energy donor and acceptor exhibiting quasi-identical  $S_1$  energies (*i.e.* quasi-identical HOMO and LUMO energy levels).

**Ultrafast singlet energy transfer.** Ultrafast TA experiments were performed in order to monitor the fate of generated excitons during the first hundred ps regarding the different types of CT assemblies formed on GNR (*i.e.* cases 1, 2 and 3). Here, direct excitation of the unassembled portion of the GNR is done at 500 nm for all dyes, except for 2PyrPOR, which is at 550 nm. At these wavelengths the CT assemblies participate to a maximum of 6.5% of the total absorption cross section (*i.e.* 0.006-0.001 absorption for CT assemblies compared to  $\approx 0.40$  for the GNR portion). Hence, these selective excitations populate the free GNR with excitons (Figure S20 for absorption spectra of the samples and discussion on the selectivity of the GNR and probes excitations).

The relative population of excitons located on GNR upon selective excitation, in the presence and absence of probes, is monitored using the ground state bleached (GSB) band at 580 nm by fs-TAS (Figure S21; the transient spectra are placed in Figure S22). Three major trends are observed upon

GNR excitation. First, 1PyrDPP and 2PyrBPY (black and grey circles, upper graph) exhibit decays (*i.e.* recovery) very similar to that recorded for pristine GNR meaning absence of efficient excited static quenching of GNR\*. This observation is consistent with the fact that the GNR fluorescence remains after gradual additions of GNR into a solution containing these two dyes (Figure 5a).

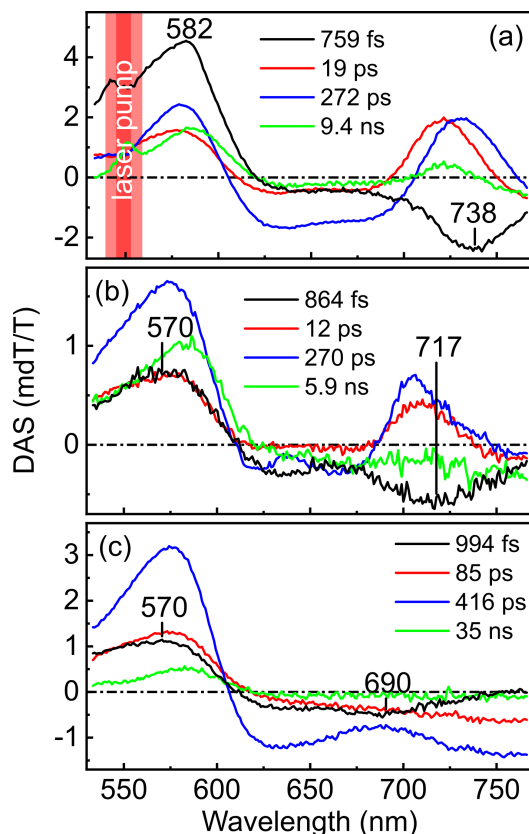
Second, faster recoveries of the GNR GSB band are observed for solutions containing the 2PyrPOR and 2PyrDPP probes indicating that both CT assemblies quench GNR\* efficiently. This observation is consistent with the presence of an energy transfer process  $\text{GNR}^* \rightarrow \text{CT assembly}$ , which exhibits a fluorescence arising from the CT assemblies (Figure 5b). Worthy of note, 2PyrPOR induces a decay of the GSB band twice as fast as that of 2PyrDPP. Third, 2PyrPBI and 1PyrPBI exhibit interesting behaviors. Again, as seen in Figure 5, both probes efficiently quench the GNR fluorescence and the resulting emission is very weak indicating that the fluorescence of both the GNR and the CT assemblies are quenched. More interestingly, despite their efficient fluorescence static quenching, 2PyrPBI and 1PyrPBI samples exhibit decay traces similar to that of free GNR during the first few hundreds of ps. Then, a fast-static quenching occurs bringing the GNR\* population significantly lower than that of the pristine GNR for a given delay time. This behavior indicates that the exciton static quenching dynamics of GNR\* are totally reconfigured to a new type of non-radiative process.

In the fs-TAS experiments, 2PyrPOR/GNR, 2PyrDPP/GNR and 2PyrPBI/GNR were first excited at 500 or 550 nm promoting selective exciton injections in the free GNR segments of the probe-GNR hybrids (Figure 7a-c; in the mdT/T scale (T = transmittance)). The TA spectra were deconvoluted by global analysis in four first order kinetics processes using equation 1:

$$TA(\lambda, t) = DAS_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \dots + DAS_4(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_4}} \quad (1)$$

where decay associated spectra ( $DAS_i(\lambda)$ ) are the spectral line shape associated with a specific lifetimes  $i$  ( $\tau_i$ ). In the DAS, the positive signals represent GSB bands whereas the negative ones are transient species. Note that 2PyrPOR/GNR and 2PyrDPP/GNR belong to the second case (cases depicted in the energy transfer to the CT assembly section), whereas 2PyrPBI/GNR represents the third case. In the deconvoluted DAS of the 2PyrPOR/GNR, 2PyrDPP/GNR and 2PyrPBI/GNR hybrids, the first DAS (black lines) formed upon excitation in the free GNR predictably exhibit a GSB band of the latter (see signals at 582 and 570 nm, respectively; black traces).

Concurrently, transient bands are depicted at 738, 717 and 690 nm, which decay with time constants of 759, 864 and 994 fs (Figure 7a-c), respectively (the uncertainties are  $\pm 10\%$ ) and are assigned to



**Figure 7.** DAS of hybrids (a) 2PyrPOR/GNR ( $\lambda_{\text{exc}} = 550$  nm), (b) 2PyrDPP/GNR ( $\lambda_{\text{exc}} = 500$  nm), and (c) 2PyrPBI/GNR ( $\lambda_{\text{exc}} = 500$  nm). Pump pulse density:  $2.5 \times 10^{10}$  to  $1.8 \times 10^{11}$  photons.pulse $^{-1}$ ; temporal laser pulse fwhm is  $\sim 135$  fs; laser intensity distribution fwhm is  $\sim 15$  nm (vertical red bands)

the 2PyrPOR, 2PyrDPP and the 2PyrPBI moiety of their CT complexes. The three transient species in the 738-690 nm range exhibit an inverted band shape that is identical to the GSB of their respective probes. These inverted GSB features are the mathematical expressions of a GSB transfer (*i.e.* energy transfer; explanation Figure S23) from GNR GSB to the probe CT GSB. The generation of a negative signal of the CT “GSB” is a typical signature in transient absorption spectroscopy for energy transfers.

This rise is observed from GNR  $\rightarrow$  CT GSB during the first hundred ps as clearly noted in intensity vs time traces (Figure S24). However, this energy transfer contributes only partially to the buildup of the total initial CT assembly GSB intensity ( $\sim 27\%$  for 2PyrPOR,  $\sim 31\%$  for 2PyrDPP and  $\sim 47\%$  for 2PyrPBI; the details of the calculations are provided in Figure S25). This estimation implies that the major part of the energy transfer is achieved within the laser pulse (fwhm =  $\sim 135$  fs). The decays of the generated transient species follow two DAS indicated in red and blue, and the corresponding time constants range between 50 and 200 ps. These decay lifetimes are consistent with the 320-330 ps time scale previously reported for CT complexes present in other BHJSC devices.<sup>45</sup> This agreement in lifetime

timescales suggests that compared to the RGO interfaces reported Figure 2, this time with the GNR, the photophysical properties of the interface are much closer to what is found in operational BHJSCs and thus to the “real interface”. Indeed, these decay lifetimes (50-200 ps) are found to be three orders of magnitude longer than the lifetimes reported for RGO/probe assemblies (76-109 fs; Figure 2). The main difference between these two graphene-like materials are their band gaps. For RGO, it is often taken as 1 eV;<sup>46</sup> an average for the whole material. However, this value can be approximated to 0 as more than 60% of its surface is pristine graphene.<sup>47</sup> This specific surface is also the site where pyrenes have the strongest affinity with the substrate. Conversely, GNR shows a more realistic band gap of 1.97 eV. This observation indicates that an efficient BHJSC requires that both donor and acceptor exhibit a minimum energy gap to sustain long intermolecular CT state lifetimes. All in all, the fs-TAS provides evidence for singlet energy transfer from free GNR\*  $\rightarrow$  CT assembly, occurring in the sub-ps time scale. The residual signals (green lines) exhibiting ns decay times, which are larger than any fluorescence lifetimes extracted in this work, are readily identified as triplet species. Note that, investigations on the triplet state of CT complexes are not uncommon and some works have reported singlet-triplet energy splitting for CT complexes as low as 0.01 eV.<sup>48</sup>

The rate ( $k_{ET}$ ) and efficiency ( $\beta$ ) of energy transfer are given by  $k_{ET} = (1/\tau_{exc}) - (1/\tau_{exc}^{\circ})$  and  $\beta = k_{ET}/(1/\tau_{exc})$ , respectively, where  $\tau_{exc}$  and  $\tau_{exc}^{\circ}$  are the lifetimes of free GNR\* in the presence and absence of CT assemblies, respectively. With  $\tau_{exc}$  being 759, 864 and 994 fs for 2PyrPOR/GNR, 2PyrDPP/GNR, 2PyrPBI/GNR, respectively, and  $\tau_{exc}^{\circ} = 0.25$  ns for pure GNR (Figure S26), then  $k_{ET}$  values of  $1.2 \times 10^{12}$ ,  $1.3 \times 10^{12}$  and  $1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  are obtained. Also, because part of the rise ( $\sim 50\text{-}70\%$  as discussed above) occurs within the laser pulse, one can state that  $\tau_{exc} < \text{fwhm}$ , ( $\sim 135$  fs for all hybrids), then giving a  $k_{ET}$  value of  $7.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . These values correspond to a quantitative efficiency of energy transfer, *i.e.*  $\beta \sim 100\%$ . These two distinct behaviors are attributed to excitons being in direct vicinity of the CT assemblies ( $\sim 50\text{-}70\%$  of them) in contrast from those at further distances ( $\sim 30\text{-}50\%$ ).

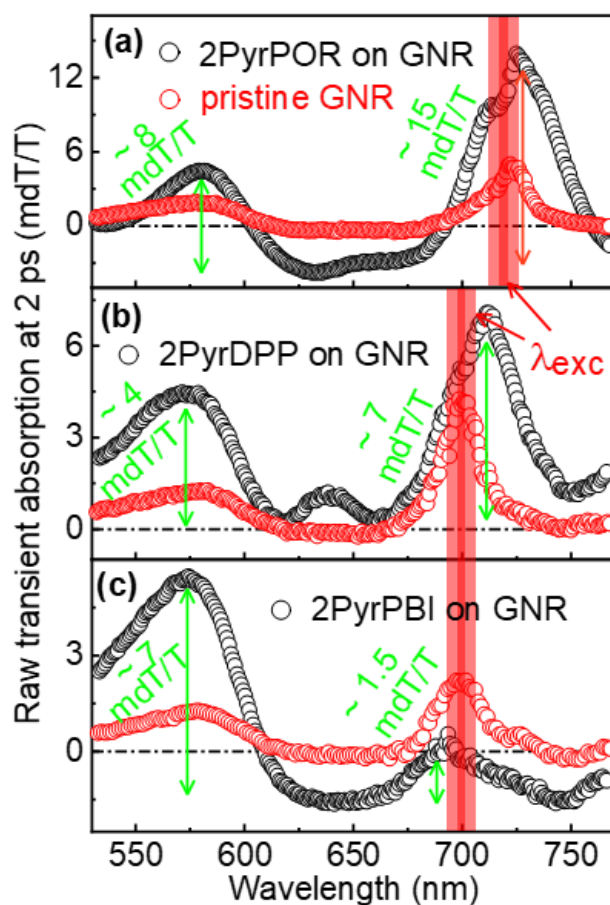
**“Pure absorption spectrum” of the CT complexes.** The relative intensity of the GSB between CT complex and GNR provides information on the nature of the formed excited state. Noteworthy, typical transient absorption measurements in the literature are generally performed on active layers of bulk heterojunction solar cells. However, the current fs-TAS experiments are performed on well-defined interfaces in solution. Here, the signal is built only upon interfacial excitons (GNR excitons + CT assemblies), thus filtering the other excitons typically impeding the use of the GSB to monitor the absolute absorption of a unique probe-GNR assembly. A selective excitation of the CT

complexes was performed by exciting the probe/GNR assembly below the band gap of the GNR (CT assembly pumping only, Figure S20). A control experiment with pristine GNR using the same GNR concentration and the same photon density was performed (red circles) to show that co-absorption and two photon absorption of the GNR was not responsible for any strong participation to the GNR GSB. Moreover, as reported above, the energy transfer in 2PyrPOR, 2PyrDPP and 2PyrPBI is quantitative and completed within 1 ps. Thus, at 2 ps, only the CT excitons remain. Therefore, the GSB in Figure 8a-c represents a more realistic absorption spectrum of the CT assemblies (black circles) overlapped with those of transient species that are typically flat and featureless in this work. A clear discrepancy between the relative GSB intensities (GSB intensity of the CT complexes) / (GSB intensity of the GNR) appears. Indeed, at maximum GSB intensity (at  $\sim 550$  nm), we observed 8, 4 and 7 mdT/T GNR GSB for 2PyrPOR, 2PyrDPP and 2PyrPBI CT assemblies. The CT assembly GSBs exhibit intensities of 15, 7 and 1.5 mdT/T, respectively. Translated in terms of relative molecular quantities using their absorptivity values (the calculations are provided in Table S1), these intensities are equivalent to ratios of 1.0, 1.1 and 5.3 for  $2\text{PyrPOR}^{\text{CT}}:\text{GNR}_{\text{monomer}}$ ,  $2\text{PyrDPP}^{\text{CT}}:\text{GNR}_{\text{monomer}}$  and  $2\text{PyrPBI}^{\text{CT}}:\text{GNR}_{\text{monomer}}$ . Interestingly, all CT assemblies do not bleach the GNR signal to the same extent, especially  $2\text{PyrPBI}^{\text{CT}}$ , which deactivates a quantity of 5.3 monomers (equivalent to a 2.9 nm slice of the polymer). This species,  $2\text{PyrPBI}^{\text{CT}}$  is the assembly exhibiting the largest driving force. This 2.9 nm length correlates well with the typical exciton delocalized length of 1-2 nm reported for other conjugated polymers<sup>49</sup> suggesting that a full exciton was consumed due to the strong CT character of this assembly.

The question remains, whether the polaron (an electron/hole pairs and its polarization field) injected in the GNR chain is delocalized enough within the ribbon to the point of forming a CS state (*i.e.* an electron and hole decoupled from each other, called charge separated state). Electron spin resonance spectra measurements (Figures S27 and S28) were performed and all probe-GNR assemblies in toluene were tested in the dark or under light irradiation at 120K. While a small increase in signal intensity was observed for all cases when exposed to light, the modest increase cannot ascertain the presence of a large build-up of population of free holes within the chain. This observation indicates that most electrons and holes are still closely coupled at the CT interface.

## 5.2.4 Discussion

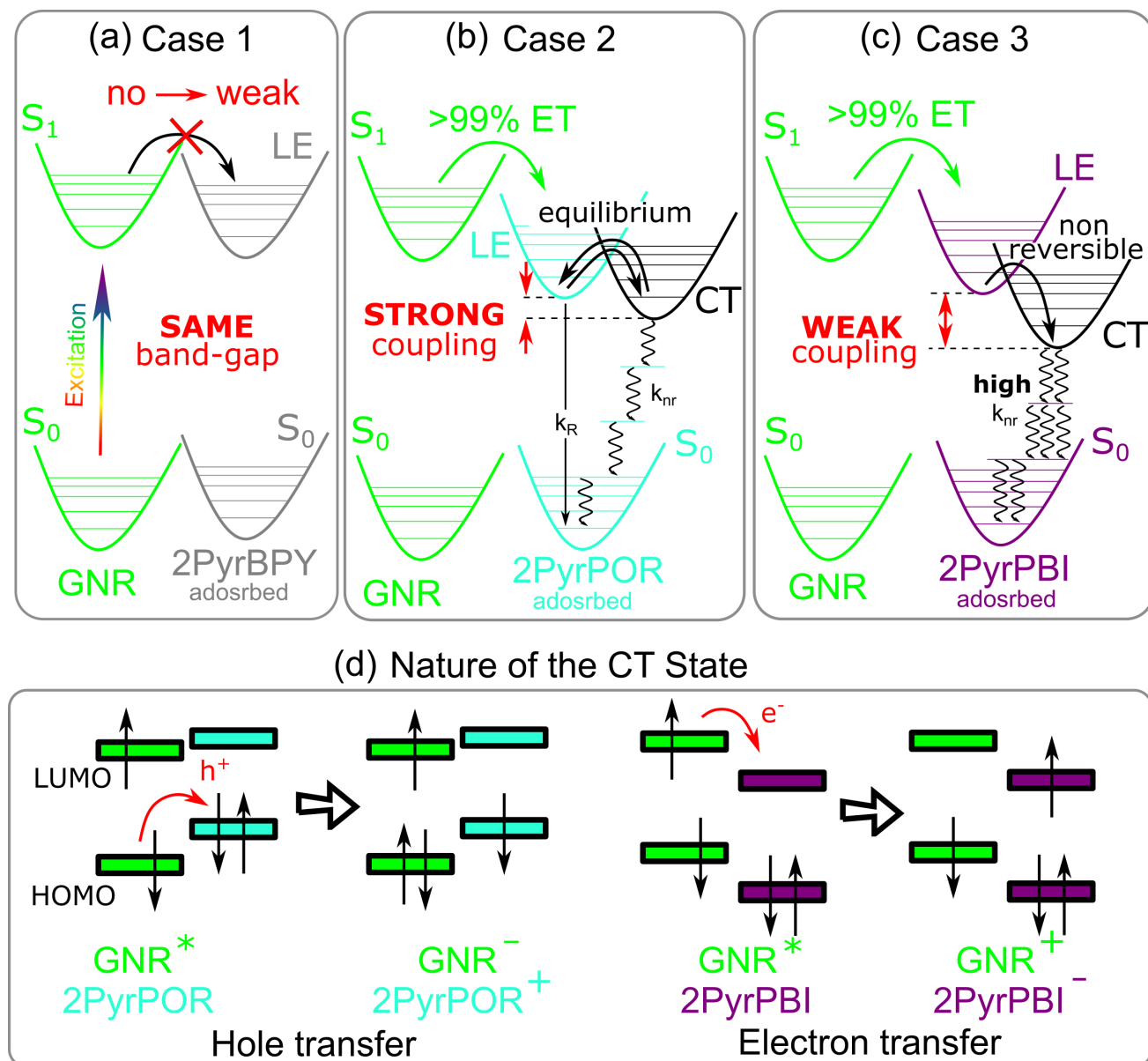
**Local exciton-CT state hybridization.** Case 1 showed that both 1PyrDPP and 2PyrBPY have almost no influence on the GNR excitons upon CT assembly formation (Figure 9a). This behavior is due to the lack of a strong spectral overlap between the donor emission and the acceptor absorption



**Figure 8.** (a) TA spectra of 2PyrPOR adsorbed on GNR (black circles) vs pristine GNR (red circles;  $\lambda_{\text{exc}} = 720$  nm), (b) 2PyrDPP adsorbed on GNR (black circles) vs pristine GNR (red circles;  $\lambda_{\text{exc}} = 700$  nm) and (c) 2PyrPBI adsorbed on GNR (black circles) vs pristine GNR (red circles;  $\lambda_{\text{exc}} = 700$  nm) in chloroform recorded at 2 ps after excitation pulse. Each respective comparison (*i.e.* probe *vs* pristine GNR) was made using the same GNR concentration, the same pump photon density and the same experimental setup (fwhm of the laser pulse is  $\sim 15$  nm; see vertical red bands).

(J integral). This condition suggests that a CT assembly cannot properly harvest energy if it has the same band gap as the donor. The influence of the J integral on the capacity of a CT assembly to harvest energy, while being intuitive in the Forster-Dexter framework, has never been clearly stated for donor-acceptor interfaces in the active layers of the BHJSCs. Yet, the absence of observable absorption spectra of the CT assemblies in BHJ blends is typically associated with poor photovoltaic properties.<sup>50</sup> This structure-property relationship can take a new twist in the context of Case 1 because the absence of observable CT complex absorption implies that the CT complex is hidden within the absorption band of the local exciton, thus preventing it from properly matching the donor and/or acceptor emission bands.

Case 2 showed that both 2PyrPOR and 2PyrDPP CT assemblies exhibit emission. Moreover, 2PyrDPP



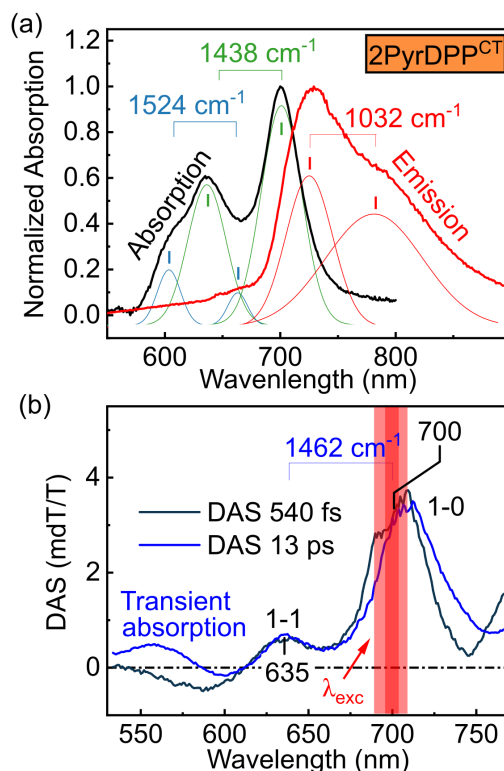
**Figure 9.** (a-c) Energy migration and electron transfer described with potential energy curves for Cases 1-3 and (d) two types of CT states observed here with GNR resulting in either a positive or a negative polaron delocalized closely in the GNR chain; ET stands for energy transfer;  $k_r$  for radiative recombination;  $k_{nr}$  for non-radiative recombination.

exhibits vibronic features in both its emission and absorption spectra (Figure 10a). The absorption spectrum exhibits two vibronic peaks separated by  $1412\text{ cm}^{-1}$  (black curve). Importantly, these features remain unchanged in the DAS of the fs-TAS spectra with a separation of  $1462\text{ cm}^{-1}$  (Figure 10b). Indeed, an excitation of the first 1-0 vibrational band gives a GSB exhibiting both the 1-0 and the 1-1 spectral feature, hence corroborating the vibronic nature of this CT state. This observation of vibronic features is not compatible with the typical two states Mulliken-Hush model,<sup>51,52</sup> which predicts that both absorption and emission bands of a CT state should be strictly Gaussian shaped. However, the



recent three states model,<sup>53</sup> which includes a hybridization between the CT state and a local exciton (LE) seems adequate to describe these vibrational features (Figure 9b). Here the LE is localized on the lowest energy level, which is localized on the probes 2PyrPOR and 2PyrDPP as clearly assessed by the strong resemblance of the absorption and emission band shapes of the GNR-probe assemblies and the spectra of the free probes. From an energy perspective, the gap HOMOdonor-HOMOacceptor is known to be a critical parameter in the prediction of BHJSCs performances.<sup>54</sup> Here, the 2PyrPOR and 2PyrDPP-GNR CT assemblies exhibit driving forces (*i.e.*  $\Delta E_{\text{HOMO}s} = E_{\text{HOMO-GNR}} - E_{\text{HOMO-probes}}$ ) of +0.26 and +0.04 eV, respectively, which are not favorable as GNR is an electron donor and not an acceptor due to its high HOMO and LUMO levels (Figure 9d). This unfavorable energy situation precludes the strong stabilization of the CT states, which consequently induces a strong coupling between CT and LE states. The LE-CT hybridization is pushed toward the LE, which accounts for the conserved emission quantum yields ( $\Phi \approx 5\%$ ), which is significantly larger than the typical values of  $10^{-9}$  to  $10^{-6}$  for CT states.<sup>11</sup> Another behavior often reported for BHJSC devices exhibiting an increased emission intensity is that the resulting emission band generally features conserved vibrational features, which is correlated with CT complexes exhibiting a low driving force.<sup>37</sup> By demonstrating that the CT assemblies harvest  $\sim 100\%$  of the energy from the surrounding species despite absence of a difference in HOMO energies, correlates with the recent findings indicating that BHJSCs with relative HOMO energy levels of 0 eV can still yield to competitive BHJSCs with PCEs as high as 16.3%.<sup>55</sup> Case 2 clearly exhibits a photophysical behavior that is occurring in the active layers of the BHJSCs. Thus, the supramolecular models reported herein adequately represent the interface of OSCs. This investigation illustrates for the first time, that the energy transfer to the CT assemblies may well be the primary step responsible for the occurrence of efficient OSCs. This conclusion contradicts earlier beliefs that the formation of a full CT state was the sole criteria for defining the efficiency of the OSCs.

In Case 3, based on cyclic voltammetry in solution, the 2PyrPBI and 1PyrPBI dyes exhibit energetic driving forces (*i.e.*  $\Delta E_{\text{HOMO}s} = E_{\text{HOMO-GNR}} - E_{\text{HOMO-probes}}$ ) of -0.16 and -0.28 eV respectively with GNR. These driving forces push the hybridization strongly toward the CT state (Figure 9c) as evidenced by the presence of non-emissive PBI-GNR CT assemblies ( $\Phi \ll 1\%$ ). Furthermore, the lack of vibrational features in their corresponding absorption and emission bands for which their photophysical traits were reported to be typical of CT states absorption in BHJSCs<sup>16,56</sup> corroborate this assignment. This pushed hybridization is nicely depicted from TAS with sub-GNR band gap excitation by the rise of the GNR GSB from 2PyrPOR-GNR CT to 2PyrDPP-GNR CT assembly culminating to a strong GNR GSB with the 2PyrPBI-GNR CT assembly. It clearly shows an hybridization being increasingly pushed from the



**Figure 10.** (a) Normalized absorption (black), emission (red) and gaussian deconvolutions of CT assembly of the 2PyrDPP/GNR hybrid (the spectra are corrected for the GNR absorption). (b) DAS of the 2PyrDPP/GNR hybrid ( $\lambda_{\text{exc}} = 700$  nm; 540 fs, black; 13 ps, red).

LE to the CT state correlated with an increasing energetic driving force ( $\Delta E_{\text{HOMO}_s}$ ).

Finally, while the three-state theory and the reported photophysical behaviors of assembled BHJSC devices match the photophysical properties of these supramolecular assemblies quite well, some properties are difficult to adapt to the model in question. For instance, all CT assemblies exhibit strong absorptivities ( $\epsilon \approx 10\,000 - 60\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), which contrast with the common belief that CT states exhibit low oscillator strengths.<sup>42,45,57–59</sup> However, so far, the absorption signatures of the CT complexes have always been extracted directly from BHJSC devices where these interfacial complexes are strikingly outnumbered compared to non-interfacial materials. Usually, EQEPV spectra are required to extract the absorption band shape of these CT assemblies. A magnification of two or three orders of magnitude<sup>42,60</sup> of the low energy tail of the spectra is necessary in order to draw a Gaussian-shaped curve that will adequately account for the contributions of these CT complexes' absorption bands. Additionally, to the best of our knowledge, no experimental study reporting the absorptivity data of the CT excited states in the CT assemblies in solution exists. Therefore, this work demonstrates that pure CT states may in fact, also exhibit a large absorptivity. The 2PyrPBI and 1PyrPBI probes exhibit all the characteristics

(Gaussian-shaped absorption, emission and quasi nil quantum yields) typically found for CT states, but their corresponding probe-GNR assemblies exhibit large transition moments. Indeed, their CT bands exhibit large absorptivities ( $\epsilon \approx 20\,000\text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Most literature CT complex models based on small molecules show CT features with flat-lined absorption intensity.<sup>61-63</sup> Concurrently, they are also loosely bound donor-acceptor complexes as they are held together by  $\text{sp}^3$  carbons which seems not to be the most accurate representation of CT complexes found in BHJSCs as discussed in the RGO section of this article. In this work, the absorptivities are about constants most presumably because of the tight coplanar interaction between the donor and the acceptor. Future investigations of this type of models should lead to a deeper understanding of the intimate behavior of this crucial donor-acceptor interaction.

## 5.2.5 Conclusion

Soluble models for the donor-acceptor interface in BHJSCs have been constructed taking advantage of supramolecular interactions between probes containing pyrene anchoring groups and GNR. The bottom up approach used in this investigation allowed for the unravelling of the photo-induced processes occurring at the donor-acceptor interface during the first 100 fs after generation of an exciton. It showed that for a BHJSC device under illumination, the first step consists of an energy transfer from the surroundings to a CT assembly that will subsequently lead to charge generation. Almost all excitons are harvested within a picosecond. Afterward, this GNR-CT assembly photophysical behavior follows the prediction of the three-state theory, which includes a coupling between a local exciton (here the adsorbed probe) and its CT state. Three extreme cases were observed. Case 3 demonstrates that a -0.16 eV driving force (*i.e.*  $E_{\text{HOMO-GNR}}-E_{\text{HOMO-probes}}$ ) is the minimal value to form a pure CT state exhibiting a full intermolecular charge transfer state ( $\text{GNR}^+-\text{dye}^-$ ). Case 2 illustrates that at low driving forces of +0.04 or +0.26 eV leads to a strong coupling between a local exciton and a CT state, which then allows for the preservation of most of the photophysical properties of the original local exciton. Finally, Case 1 features the limit of the capacity of CT assemblies to harvest energy. A strong spectral overlap between the donor emission and the absorption of the acceptor appears to be a critical parameter for predicting the harvesting efficiency of a CT assembly. Contrary to the other two cases, Case 1 has rarely been discussed in the literature. This situation is most likely due to the quasi-impossible access to these CT complexes given that their absorption bands are “hidden” within those of the donors and acceptors. Consequently, they are inaccessible with common characterization techniques such as photo-thermal deflection spectroscopy, and Fourier-transform photocurrent spectroscopy. Finally, the current theories fail to explain the rather large absorptivities reported herein for all GNR-CT assemblies especially for

the pure CT states, notably for 1PyrPBI and 2PyrPBI. More importantly, the observation of a good correlation between the photophysical properties of the active layer of the BHJSC devices and those from the reconstituted donor-acceptor interface models in solution confirms the empirical prediction that the interface is the real *captain* of the BHJSC *warship*, again confirming, that the in-depth understanding and control of the donor-acceptor interfaces will be the next step allowing for a new increase in PCEs in BHJSC devices.

## Associated Content

### Supporting information

Electron microscopy images, GPC of GNR, uncorrected absorption spectra of the adsorption monitoring of probes on RGO, fluorescence lifetimes of probes, preparation of gelatin films, structures of benzene and thiophene based 2PyrPOR, uncorrected absorption spectra of the adsorption monitoring of the probes on GNR, DFT of the 2PyrDPP-GNR assembly, residual emission of 1PyrDPP-GNR assembly, quantum yields, cyclic voltammetry, TA spectra of probe-GNR assemblies upon 500/550 nm excitation, calculation of the % of energy transfer from the rise, ESR measurements, experimental section, and characterization section.

## Author information

### Corresponding Authors

\*E-mail: [Pierre.D.Harvey@usherbrooke.ca](mailto:Pierre.D.Harvey@usherbrooke.ca) (Prof. Pierre D. Harvey)

### Present address

Department of Chemistry, University of Sherbrooke, 2500 Boulevard de l'Université, Sherbrooke, Quebec J1K 2R1, Canada

### Funding sources

This research was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The computational resources were provided by Calcul Québec and Compute Canada, through the financial support of the Canadian Foundation Innovation (CFI).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## Acknowledgement

The authors wish to thank Mr. Gabriel Martineau-Plante for technical support and Mrs. Anne Lawton for her careful correction of the manuscript.

### 5.2.6 References

1. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*. **1995**, 270 (5243), 1789–1791.
2. Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S. Tracing Photoinduced Electron Transfer Process in Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunctions in Real Time. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340 (3–4), 232–236.
3. Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32 (3), 510–519.
4. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%. *Nat. Photonics* **2009**, 3 (5), 297–302.
5. Barito, A.; Sykes, M. E.; Huang, B.; Bilby, D.; Frieberg, B.; Kim, J.; Green, P. F.; Shtein, M. Universal Design Principles for Cascade Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors and Internal Quantum Efficiencies Approaching 100%. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4 (13), 1400216.
6. Gélinas, S.; Rao, A.; Kumar, A.; Smith, S. L.; Chin, A. W.; Clark, J.; Van Der Poll, T. S.; Bazan, G. C.; Friend, R. H. Ultrafast Long-Range Charge Separation in Organic Semiconductor Photovoltaic Diodes. *Science*. **2014**, 343 (6170), 512–516.
7. Liu, Q.; Jiang, Y.; Jin, K.; Qin, J.; Xu, J.; Li, W.; Xiong, J.; Liu, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; et al. 18% Efficiency Organic Solar Cells. *Sci. Bull.* **2020**.
8. Menke, S. M.; Ran, N. A.; Bazan, G. C.; Friend, R. H. Understanding Energy Loss in Organic Solar Cells: Toward a New Efficiency Regime. *Joule* **2018**, 2 (1), 25–35.
9. Zou, Y.; Holmes, R. J. Correlation between the Open-Circuit Voltage and Charge Transfer State Energy in Organic Photovoltaic Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (33), 18306–18311.

10. Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. Relating the Open-Circuit Voltage to Interface Molecular Properties of Donor:Acceptor Bulk Heterojunction Solar Cells. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, 81 (12), 125204.
11. Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. On the Origin of the Open-Circuit Voltage of Polymer-Fullerene Solar Cells. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (11), 904–909.
12. Provencher, F.; Bérubé, N.; Parker, A. W.; Greetham, G. M.; Towrie, M.; Hellmann, C.; Côté, M.; Stingelin, N.; Silva, C.; Hayes, S. C. Direct Observation of Ultrafast Long-Range Charge Separation at Polymer-Fullerene Heterojunctions. *Nat. Commun.* **2014**, 5 (1), 1–11.
13. Bakulin, A. A.; Rao, A.; Pavelyev, V. G.; Van Loosdrecht, P. H. M.; Pshenichnikov, M. S.; Niedzialek, D.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Friend, R. H. The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors. *Science*. **2012**, 335 (6074), 1340–1344.
14. Eaton, H. E.; Stuart, J. D. Photoacoustic Spectroscopy Used to Follow the Slow, Kinetic Formation of a Solid, Charge Transfer Complex. *Spectrosc. Lett.* **1982**, 15 (4), 275–285.
15. Buchaca-Domingo, E.; Vandewal, K.; Fei, Z.; Watkins, S. E.; Scholes, F. H.; Bannock, J. H.; De Mello, J. C.; Richter, L. J.; DeLongchamp, D. M.; Amassian, A.; et al. Direct Correlation of Charge Transfer Absorption with Molecular Donor:Acceptor Interfacial Area via Photothermal Deflection Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (16), 5256–5259.
16. Brigeman, A. N.; Fusella, M. A.; Yan, Y.; Purdum, G. E.; Loo, Y.-L.; Rand, B. P.; Giebink, N. C. Revealing the Full Charge Transfer State Absorption Spectrum of Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6 (21), 1601001.
17. List, M.; Sarkar, T.; Perkhun, P.; Ackermann, J.; Luo, C.; Würfel, U. Correct Determination of Charge Transfer State Energy from Luminescence Spectra in Organic Solar Cells. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 1–8.
18. Ran, N. A.; Roland, S.; Love, J. A.; Savikhin, V.; Takacs, C. J.; Fu, Y. T.; Li, H.; Coropceanu, V.; Liu, X.; Brédas, J. L.; et al. Impact of Interfacial Molecular Orientation on Radiative Recombination and Charge Generation Efficiency. *Nat. Commun.* **2017**, 8 (1), 1–9.
19. Tumbleston, J. R.; Collins, B. A.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Gann, E.; Ma, W.; You, W.; Ade, H. The Influence of Molecular Orientation on Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, 8 (5), 385–391.

20. Li, B.; Ou, P.; Wei, Y.; Zhang, X.; Song, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorption onto Graphene: A DFT and AIMD Study. *Materials (Basel)*. **2018**, 11 (5), 726.
21. Zhang, Y.; Liu, C.; Shi, W.; Wang, Z.; Dai, L.; Zhang, X. Direct Measurements of the Interaction between Pyrene and Graphite in Aqueous Media by Single Molecule Force Spectroscopy: Understanding the  $\pi$ - $\pi$  Interactions. *Langmuir* **2007**, 23 (15), 7911–7915.
22. Wojcik, A.; Kamat, P. V. Reduced Graphene Oxide and Porphyrin. An Interactive Affair in 2-D. *ACS Nano* **2010**, 4 (11), 6697–6706.
23. Wang, A.; Yu, W.; Huang, Z.; Zhou, F.; Song, J.; Song, Y.; Long, L.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Zhang, L.; et al. Covalent Functionalization of Reduced Graphene Oxide with Porphyrin by Means of Diazonium Chemistry for Nonlinear Optical Performance. *Sci. Rep.* **2016**, 6 (1), 1–12.
24. Karousis, N.; Ortiz, J.; Ohkubo, K.; Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Sastre-Santos, Á.; Tagmatarchis, N. Zinc Phthalocyanine-Graphene Hybrid Material for Energy Conversion: Synthesis, Characterization, Photophysics, and Photoelectrochemical Cell Preparation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (38), 20564–20573.
25. Song, W.; He, C.; Dong, Y.; Zhang, W.; Gao, Y.; Wu, Y.; Chen, Z. The Effects of Central Metals on the Photophysical and Nonlinear Optical Properties of Reduced Graphene Oxide - Metal(II) Phthalocyanine Hybrids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (11), 7149–7157.
26. Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, 6 (9), 652–655.
27. Chang, P. H.; Tsai, Y. C.; Shen, S. W.; Liu, S. Y.; Huang, K. Y.; Li, C. S.; Chang, H. P.; Wu, C. I. Highly Sensitive Graphene-Semiconducting Polymer Hybrid Photodetectors with Millisecond Response Time. *ACS Photonics* **2017**, 4 (9), 2335–2344.
28. Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. M. Adsorption of Small Molecules on Graphene. *Microelectronics J.* **2009**, 40 (4–5), 860–862.
29. Cui, M.; Guo, Y.; Zhu, Y.; Liu, H.; Wen, W.; Wu, J.; Cheng, L.; Zeng, Q.; Xie, L. Graphene-Organic Two-Dimensional Charge-Transfer Complexes: Intermolecular Electronic Transitions and Broadband Near-Infrared Photoresponse. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (13), 7551–7556.

30. Pei, W.; Zhang, T.; Wang, Y.; Chen, Z.; Umar, A.; Li, H.; Guo, W. Enhancement of Charge Transfer between Graphene and Donor- $\pi$ -Acceptor Molecule for Ultrahigh Sensing Performance. *Nanoscale* **2017**, 9 (42), 16273–16280.
31. Ragoussi, M. E.; Malig, J.; Katsukis, G.; Butz, B.; Spiecker, E.; De La Torre, G.; Torres, T.; Guldi, D. M. Linking Photo- and Redoxactive Phthalocyanines Covalently to Graphene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (26), 6421–6425.
32. Aly, S. M.; Parida, M. R.; Alarousu, E.; Mohammed, O. F. Ultrafast Electron Injection at the Cationic Porphyrin-Graphene Interface Assisted by Molecular Flattening. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (72), 10452–10455.
33. Lin, H.; Xu, Z.; Zhang, L.; Yang, X.; Ju, Q.; Xue, L.; Zhou, J.; Zhuo, S.; Wu, Y. Diketopyrrolopyrrole Derivative Functionalized Graphene for High Performance Visible-Light Photodetectors. *New J. Chem.* **2017**, 41 (11), 4302–4307.
34. Chang, H.; Sun, Z.; Saito, M.; Yuan, Q.; Zhang, H.; Li, J.; Wang, Z.; Fujita, T.; Ding, F.; Zheng, Z.; et al. Regulating Infrared Photoresponses in Reduced Graphene Oxide Phototransistors by Defect and Atomic Structure Control. *ACS Nano* **2013**, 7 (7), 6310–6320.
35. Englman, R.; Jortner, J. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Mol. Phys.* **1970**, 18 (2), 285–287.
36. Han, G.; Yi, Y. Local Excitation/Charge-Transfer Hybridization Simultaneously Promotes Charge Generation and Reduces Nonradiative Voltage Loss in Nonfullerene Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10 (11), 2911–2918.
37. Eisner, F. D.; Azzouzi, M.; Fei, Z.; Hou, X.; Anthopoulos, T. D.; Dennis, T. J. S.; Heeney, M.; Nelson, J. Hybridization of Local Exciton and Charge-Transfer States Reduces Nonradiative Voltage Losses in Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (15), 6362–6374.
38. Mattes, S. L.; Farid, S. Exciplexes and Electron Transfer Reactions. *Science*. **1984**, 226 (4677), 917–921.
39. Gould, I. R.; Young, R. H.; Mueller, L. J.; Farid, S.; Albrecht, A. C. Electronic Structures of Exciplexes and Excited Charge-Transfer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (18), 8188–8199.



40. Bhandari, S.; Dunietz, B. D. Quantitative Accuracy in Calculating Charge Transfer State Energies in Solvated Molecular Complexes Using a Screened Range Separated Hybrid Functional within a Polarized Continuum Model. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15 (8), 4305–4311.
41. Penwell, S. B.; Ginsberg, L. D. S.; Noriega, R.; Ginsberg, N. S. Resolving Ultrafast Exciton Migration in Organic Solids at the Nanoscale. *Nat. Mater.* **2017**, 16 (11), 1136–1141.
42. Kahle, F. J.; Rudnick, A.; Bäessler, H.; Köhler, A. How to Interpret Absorption and Fluorescence Spectra of Charge Transfer States in an Organic Solar Cell. *Mater. Horizons* **2018**, 5 (5), 837–848.
43. Lee, C. C.; Su, W. C.; Chang, W. C. Effects of the Charge-Transfer Reorganization Energy on the Open-Circuit Voltage in Small-Molecular Bilayer Organic Photovoltaic Devices: Comparison of the Influence of Deposition Rates of the Donor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (18), 12651–12661.
44. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21 (5), 836–850.
45. Loi, M. A.; Toffanin, S.; Muccini, M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scharber, M. Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunctions of a Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (13), 2111–2116.
46. Mathkar, A.; Tozier, D.; Cox, P.; Ong, P.; Galande, C.; Balakrishnan, K.; Leela Mohana Reddy, A.; Ajayan, P. M. Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3 (8), 986–991.
47. Gómez-Navarro, C.; Meyer, J. C.; Sundaram, R. S.; Chuvilin, A.; Kurasch, S.; Burghard, M.; Kern, K.; Kaiser, U. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.* **2010**, 10 (4), 1144–1148.
48. Zheng, Z.; Tummala, N. R.; Fu, Y. T.; Coropceanu, V.; Brédas, J. L. Charge-Transfer States in Organic Solar Cells: Understanding the Impact of Polarization, Delocalization, and Disorder. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (21), 18095–18102.
49. Heiber, M. C.; Dhinojwala, A. Estimating the Magnitude of Exciton Delocalization in Regioregular P3HT. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (42), 21627–21634.
50. Benson-Smith, J. J.; Goris, L.; Vandewal, K.; Haenen, K.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in

- Polyfluorene/[6,6]- Phenyl-C61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer/PCBM Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (3), 451–457.
51. Mulliken, R. S. Molecular Compounds and Their Spectra. III. The Interaction of Electron Donors and Acceptors. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56 (7), 801–822.
  52. Hush, N. S. Intervalence-Transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data; John Wiley & Sons, Ltd, **2007**; pp 391–444.
  53. Chen, X. K.; Coropceanu, V.; Brédas, J. L. Assessing the Nature of the Charge-Transfer Electronic States in Organic Solar Cells. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 1–10.
  54. Li, S.; Zhan, L.; Sun, C.; Zhu, H.; Zhou, G.; Yang, W.; Shi, M.; Li, C. Z.; Hou, J.; Li, Y.; et al. Highly Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Operate at Near Zero Highest Occupied Molecular Orbital Offsets. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (7), 3073–3082.
  55. Sun, C.; Qin, S.; Wang, R.; Chen, S.; Pan, F.; Qiu, B.; Shang, Z.; Meng, L.; Zhang, C.; Xiao, M.; et al. High Efficiency Polymer Solar Cells with Efficient Hole Transfer at Zero Highest Occupied Molecular Orbital Offset between Methylated Polymer Donor and Brominated Acceptor. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (3), 1465–1474.
  56. Graham, K. R.; Ndjawa, G. O. N.; Conron, S. M.; Munir, R.; Vandewal, K.; Chen, J. J.; Sweetnam, S.; Thompson, M. E.; Salleo, A.; McGehee, M. D.; et al. The Roles of Structural Order and Intermolecular Interactions in Determining Ionization Energies and Charge-Transfer State Energies in Organic Semiconductors. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6 (22), 1601211.
  57. Vandewal, K.; Albrecht, S.; Hoke, E. T.; Graham, K. R.; Widmer, J.; Douglas, J. D.; Schubert, M.; Mateker, W. R.; Bloking, J. T.; Burkhard, G. F.; et al. Efficient Charge Generation by Relaxed Charge-Transfer States at Organic Interfaces. *Nat. Mater.* **2014**, 13 (1), 63–68.
  58. Burke, T. M.; Sweetnam, S.; Vandewal, K.; McGehee, M. D. Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (11), 1500123.
  59. Liu, X.; Rand, B. P.; Forrest, S. R. Engineering Charge-Transfer States for Efficient, Low-Energy-Loss Organic Photovoltaics. *Trends Chem.* **2019**, 1 (9), 815–829.
  60. Sulas, D. B.; Yao, K.; Intemann, J. J.; Williams, S. T.; Li, C. Z.; Chueh, C. C.; Richards, J. J.; Xi, Y.; Pozzo, L. D.; Schlenker, C. W.; et al. Open-Circuit Voltage Losses in Selenium-Substituted

Organic Photovoltaic Devices from Increased Density of Charge-Transfer States. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (19), 6583–6591.

61. Volchkov, V. V.; Khimich, M. N.; Rusalov, M. V.; Gostev, F. E.; Shelaev, I. V.; Nadtochenko, V. A.; Vedernikov, A. I.; Gromov, S. P.; Freidzon, A. Y.; Alfimov, M. V.; et al. Formation of a Supramolecular Charge-Transfer Complex. Ultrafast Excited State Dynamics and Quantum-Chemical Calculations. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, 18 (1), 232–241.
62. Kumar, M.; Ushie, O. A.; George, S. J. Supramolecular Clippers for Controlling Photophysical Processes through Preorganized Chromophores. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20 (17), 5141–5148.
63. Bhosale, S. V.; Kobaisi, M. Al; Bhosale, R. S.; El-Khouly, M. E.; La, D. D.; Padghan, S. D.; Bhosale, S. V.; Jones, L. A.; Antolasic, F.; Fukuzumi, S. The Sensitivity of Donor - Acceptor Charge Transfer to Molecular Geometry in DAN - NDI Based Supramolecular Flower-like Self-Assemblies. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 16501.

## 5.3 Supporting information

Supporting information

### Ultrafast Energy Transfer From Local Exciton to Intermolecular CT States in a Supramolecular Model of The Donor-Acceptor Interface

Loïc Tanguy, Alexandre Fleury, Paul-Ludovic Karsenti, Gessie Brisard, Armand Soldera and Pierre D. Harvey\*

*<sup>†</sup>Department of Chemistry, University of Sherbrooke, 2500 bd de l'Universite, Sherbrooke, QC J1K 2R1, Canada*

\*E-mail: Pierre.D.Harvey@usherbrooke.ca (Prof. Pierre D. Harvey)

## Table of contents

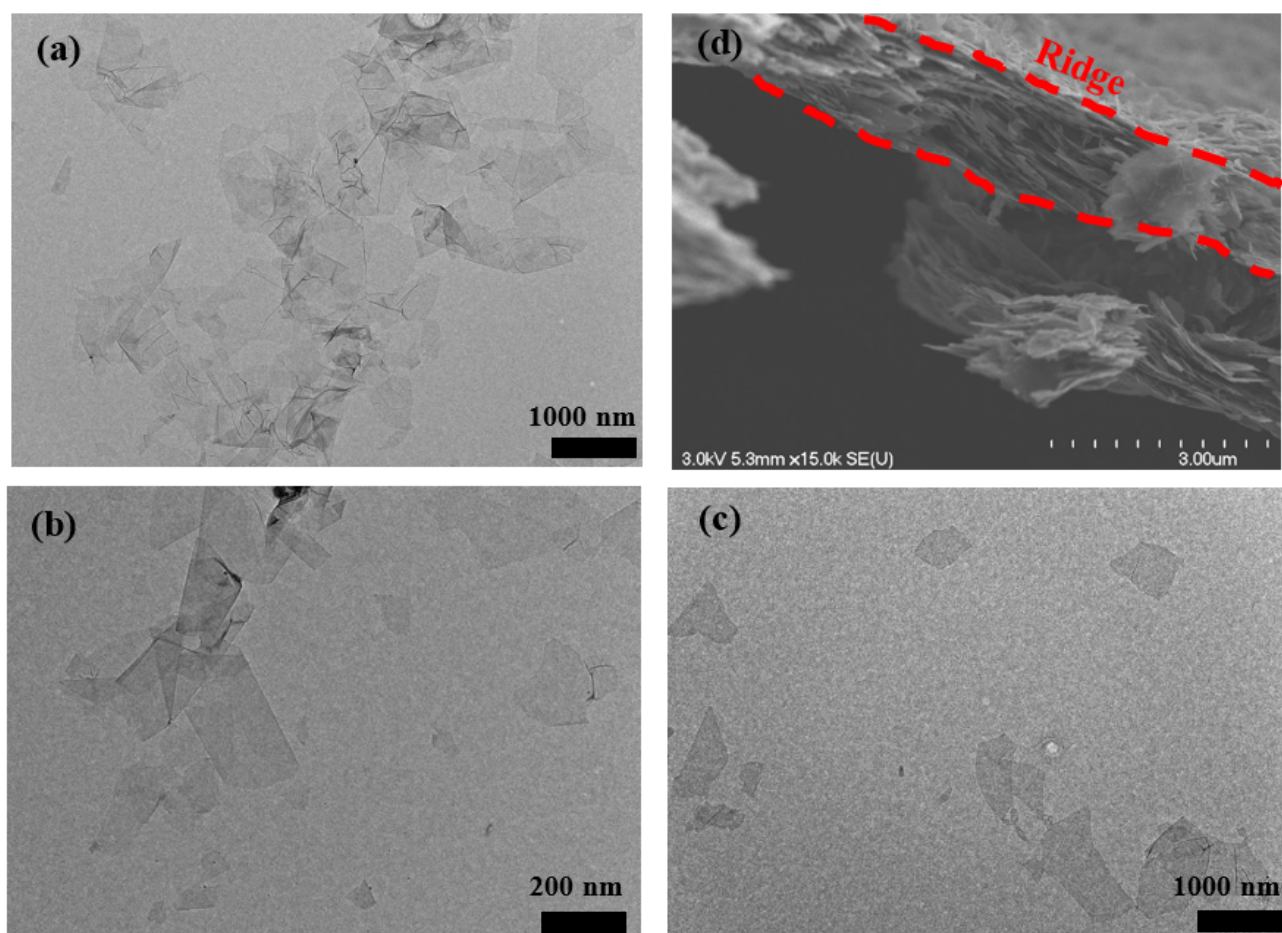
<b>Figure S1.</b> TEM and SEM images of RGO .....	223
<b>Figure S2.</b> GPC trace of GNR polymer in THF .....	224
<b>Figure S3.</b> Adsorption of probes on RGO-I. ....	224
<b>Figure S4.</b> Adsorption of probes on RGO-II .....	226
<b>Figure S5.</b> Fluorescence lifetimes of free probes .....	227
<b>Figure S6.</b> Formation of gelatin films of probes on RGO .....	228
<b>Figure S7.</b> Adsorption of probes on GNR .....	228
<b>Figure S8.</b> Adsorption of probes on GNR-Case 1 .....	229
<b>Figure S9.</b> Adsorption of probes on GNR-Case 2 .....	230
<b>Figure S10.</b> Adsorption of probes on GNR-Case 3 .....	231
<b>Figure S11.</b> Are all probes fully adsorbed on the GNR? .....	232
<b>Figure S12.</b> Predicted absorption of the 2PyrDPP-GNR CT assembly by DFT .....	233
<b>Figure S13.</b> HOMO-2, -1, +1 and +2 of the 2PyrDPP-GNR assembly .....	233
<b>Figure S14.</b> Equilibrium between adsorbed and free probes .....	235
<b>Figure S15.</b> Deconvolution of the residual emission of 1PyrDPP .....	236
<b>Figure S16.</b> Excitation spectrum of the 2PyrPOR-GNR assembly .....	236
<b>Figure S17.</b> Quantum yields of GNR and CT States .....	237
<b>Figure S18.</b> Cyclic voltammetry of probes in CHCl <sub>3</sub> .....	238
<b>Figure S19.</b> Cyclic voltametry of GNR .....	238
<b>Figure S20.</b> Selectivity of the absorption of probes/GNR assemblies .....	239
<b>Figure S21.</b> Time-evolution of the GSB band of GNR* for the 6 GNR-probes assemblies .....	240
<b>Figure S22.</b> TA of probes-GNR CT assemblies upon GNR excitation .....	241
<b>Figure S23.</b> Explanation of the notion of “GSB transfer” .....	242
<b>Figure S24.</b> Rises of 2PyrPBI, 2PyrPOR and 2PyrDPP GNR-CT assemblies .....	243
<b>Figure S25.</b> Calculations of the relative amount of CT GSB arising from the visible ET process .....	245
<b>Figure S26.</b> Explanation of the notion of “GSB transfer” .....	246
<b>Figure S27.</b> Fluorescence lifetimes of GNR .....	247
<b>Figure S28.</b> ESR spectra of the probes-GNR CT assemblies .....	247
<b>Table S1.</b> Calculation of the Probe:GNR <sub>monomer ratio</sub> .....	246

## Characterization

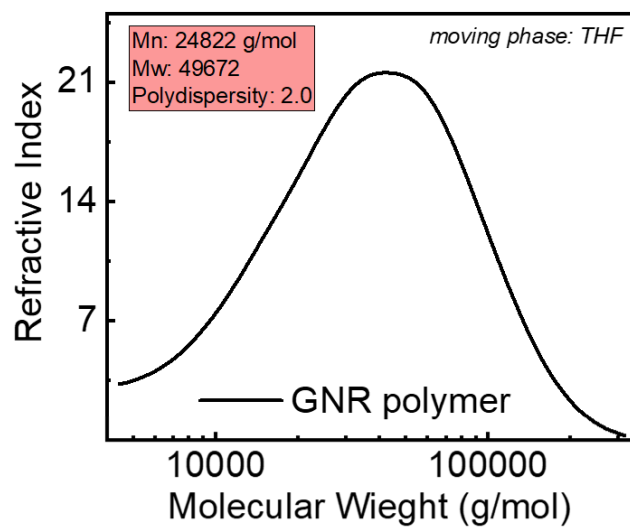
<b>Figure S29.</b> 300 MHz <sup>1</sup> H NMR spectrum of 2PyrPOR in CDCl <sub>3</sub> .....	259
<b>Figure S30.</b> 300 MHz COSY NMR spectrum of 2PyrPOR in CDCl <sub>3</sub> .....	259
<b>Figure S31.</b> 300 MHz <sup>1</sup> H NMR spectrum of 2PyrDPP in CDCl <sub>3</sub> .....	260
<b>Figure S32.</b> 100 MHz <sup>13</sup> C NMR spectrum of 2PyrDPP in CDCl <sub>3</sub> .....	260
<b>Figure S33.</b> High resolution mass spectrum (APCI+) of 2PyrDPP .....	261
<b>Figure S34.</b> 300 MHz <sup>1</sup> H NMR spectrum of 1PyrDPP in CDCl <sub>3</sub> .....	261
<b>Figure S35.</b> 300 MHz COSY NMR spectrum of 1PyrDPP in CDCl <sub>3</sub> .....	262

<b>Figure S36.</b> 100 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1PyrDPP in $\text{CDCl}_3$ .....	262
<b>Figure S37.</b> High resolution mass spectrum (ESI+) of 1PrDPP .....	263
<b>Figure S38.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 2PyrPBI in $\text{CDCl}_3$ .....	263
<b>Figure S39.</b> High resolution mass spectrum (APCI+) of 2PyrPBI .....	264
<b>Figure S40.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1PyrPBI in $\text{CDCl}_3$ .....	264
<b>Figure S41.</b> 100 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1PyrPBI in $\text{CDCl}_3$ .....	265
<b>Figure S42.</b> High resolution mass spectrum (APCI+) of 1PyrPBI .....	265
<b>Figure S43.</b> 400 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa\text{N}$ )hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa\text{N}$ ] in $\text{CDCl}_3$ .....	266
<b>Figure S44.</b> 100 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa\text{N}$ )hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa\text{N}$ ] in $\text{CDCl}_3$ .....	266
<b>Figure S45.</b> High resolution mass spectrum (ESI+) of boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa\text{N}$ )hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa\text{N}$ ] .....	267
<b>Figure S46.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 2PyrBPY in $\text{CDCl}_3$ .....	267
<b>Figure S47.</b> 100 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 2PyrBPY in $\text{CDCl}_3$ .....	268
<b>Figure S48.</b> High resolution mass spectrum (ESI+) of 2PyrBPY .....	268
<b>Figure S49.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 2-butyloctylbenzene in $\text{CDCl}_3$ .....	269
<b>Figure S50.</b> 100 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 2-butyloctylbenzene in $\text{CDCl}_3$ .....	269
<b>Figure S51.</b> High resolution mass spectrum (APCI+) of 2-butyloctylbenzene .....	270
<b>Figure S52.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1-(bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene in $\text{CDCl}_3$ .....	270
<b>Figure S53.</b> 100 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1-(bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene in $\text{CDCl}_3$ .....	271
<b>Figure S54.</b> High resolution mass spectrum (ESI+) of 1-(bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene .....	271
<b>Figure S55.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1,3-bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one in $\text{CDCl}_3$ .....	272
<b>Figure S56.</b> 76 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1,3-bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one in $\text{CDCl}_3$ .....	272
<b>Figure S57.</b> High resolution mass spectrum (ESI+) of 1,3-bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one .....	273
<b>Figure S58.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 3-(3-bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in $\text{CDCl}_3$ .....	273
<b>Figure S59.</b> 76 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 3-(3-bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in $\text{CDCl}_3$ .....	274
<b>Figure S60.</b> High resolution mass spectrum (ESI+) of 3-(3-bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone .....	274
<b>Figure S61.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of 3-(3-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in $\text{CDCl}_3$ .....	275
<b>Figure S62.</b> 300 MHz $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 3-(3-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in $\text{CDCl}_3$ .....	275
<b>Figure S63.</b> High resolution mass spectrum (ESI+) of 3-(3-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone .....	276
<b>Figure S64.</b> 300 MHz $^1\text{H}$ NMR spectrum of GNR precursor in $\text{CDCl}_3$ .....	276

## TEM images and GPC traces

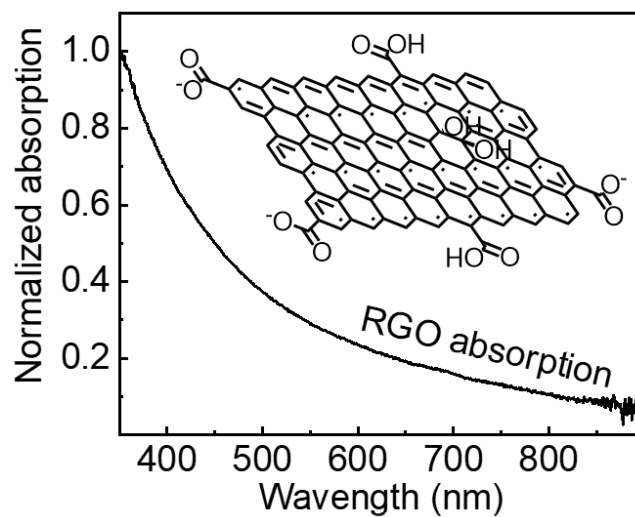


**Figure S1.** (a-c) TEM images of RGO dispersed in ethanol, sonicated and deposited on an electron microscopy copper grid and (d) SEM image of RGO films obtained by filtration of a RGO-containing solution on a 0.2  $\mu\text{m}$  Anodisc inorganic filter membrane and transferred onto a copper disc.



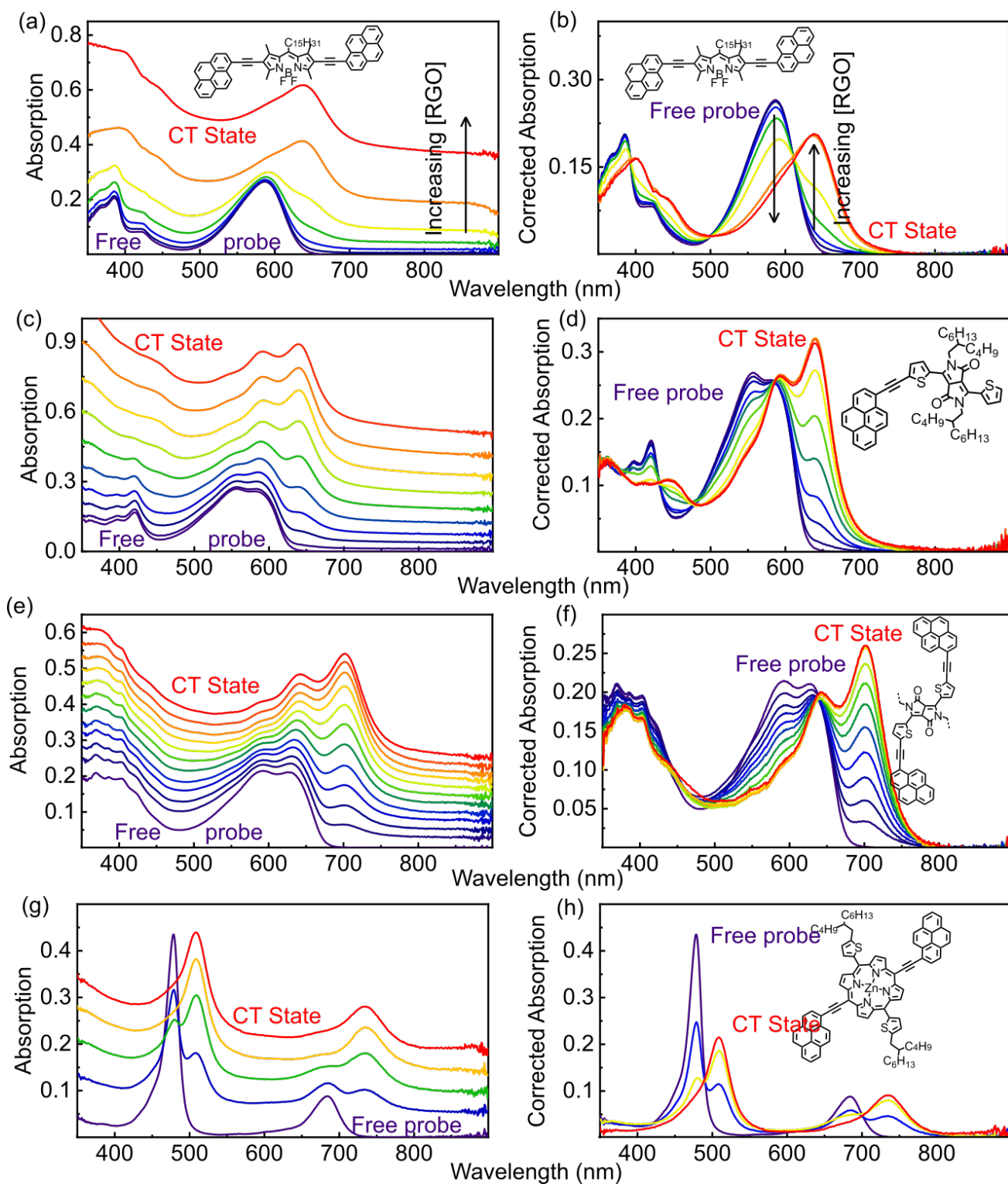
**Figure S2.** GPC trace of GNR polymer in THF. Degree of polymerization = 15 units ( $M_n$ ) or 69 units ( $M_w$ )

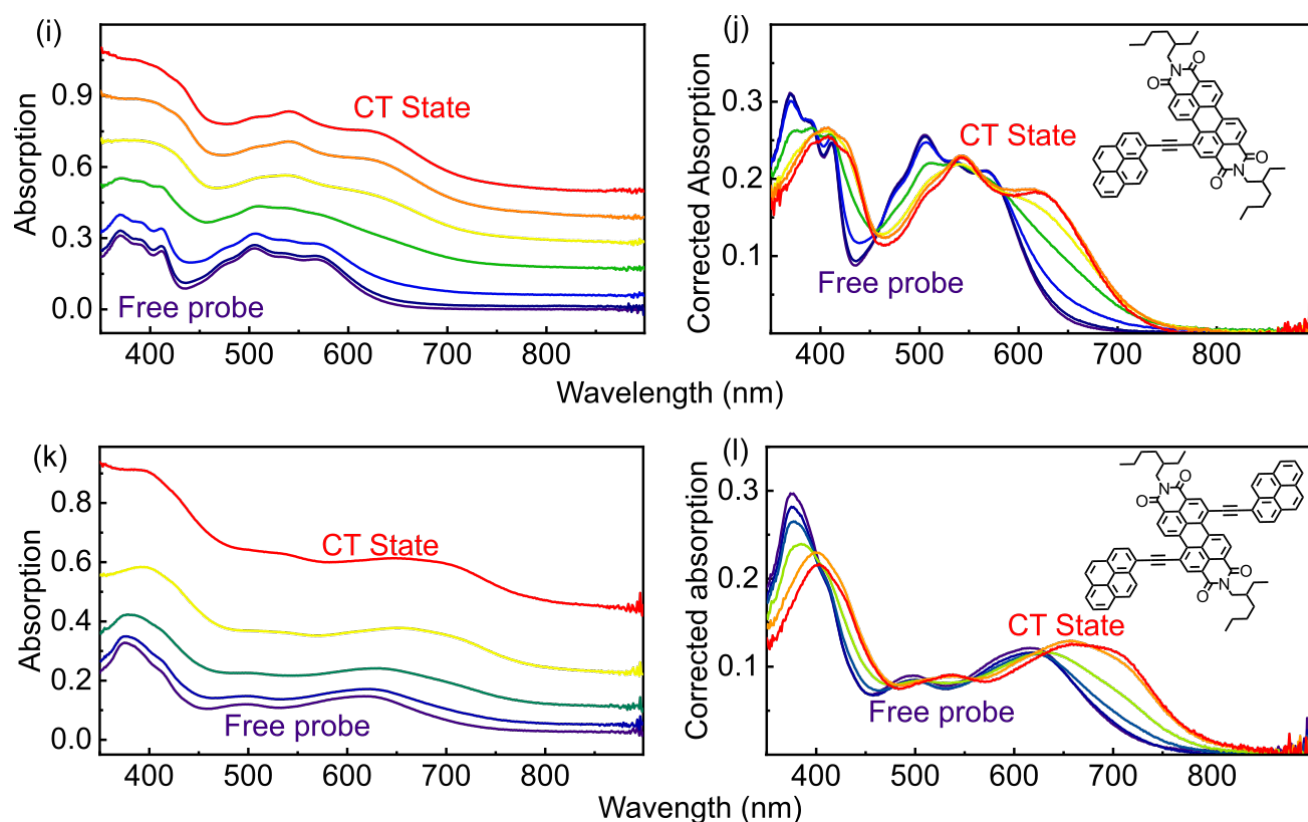
### Adsorption of probes on RGO



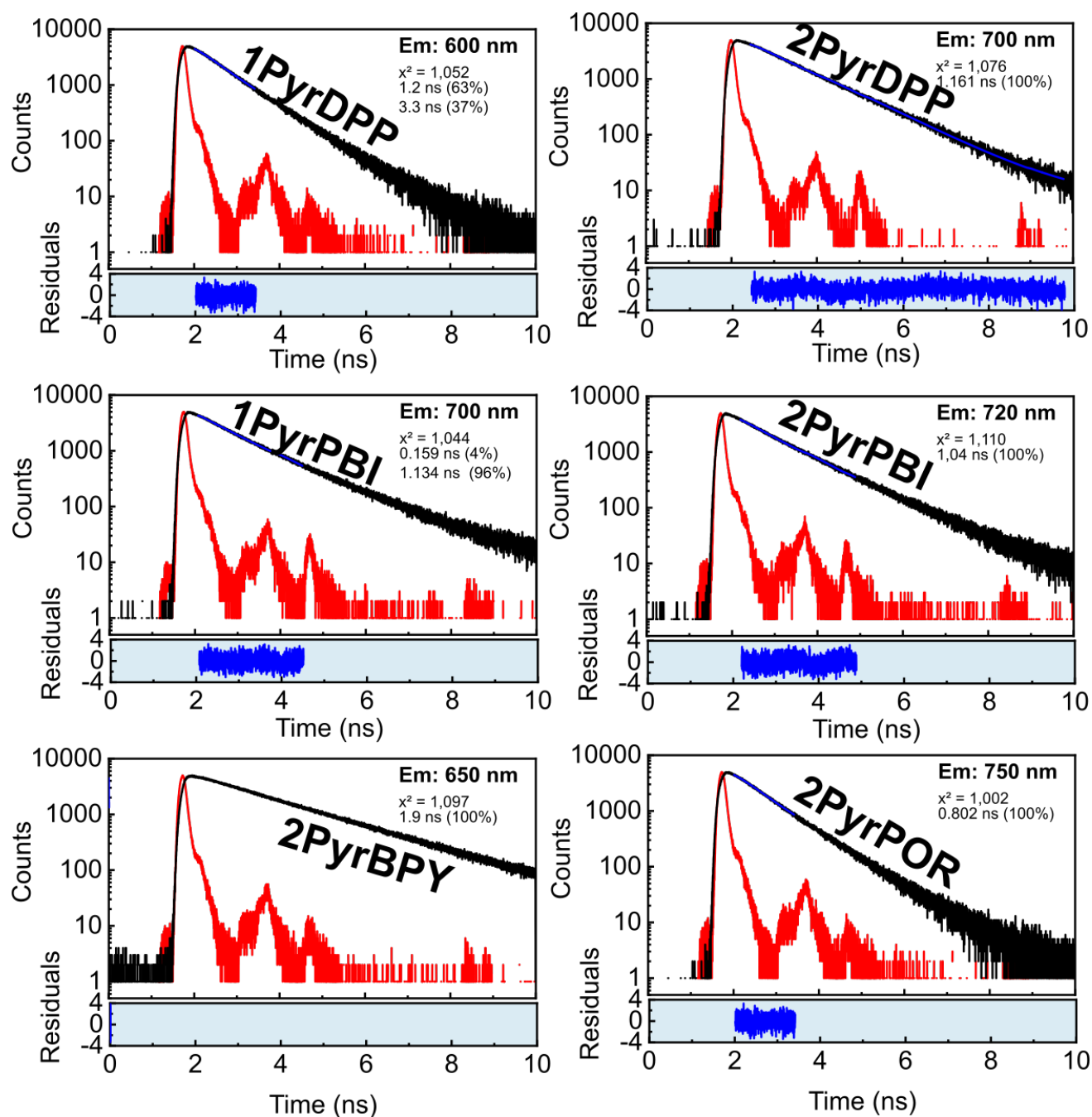
**Figure S3.** Normalized absorption spectrum of RGO dispersed in  $H_2O$ . The original absorbance of the sample was below 1.



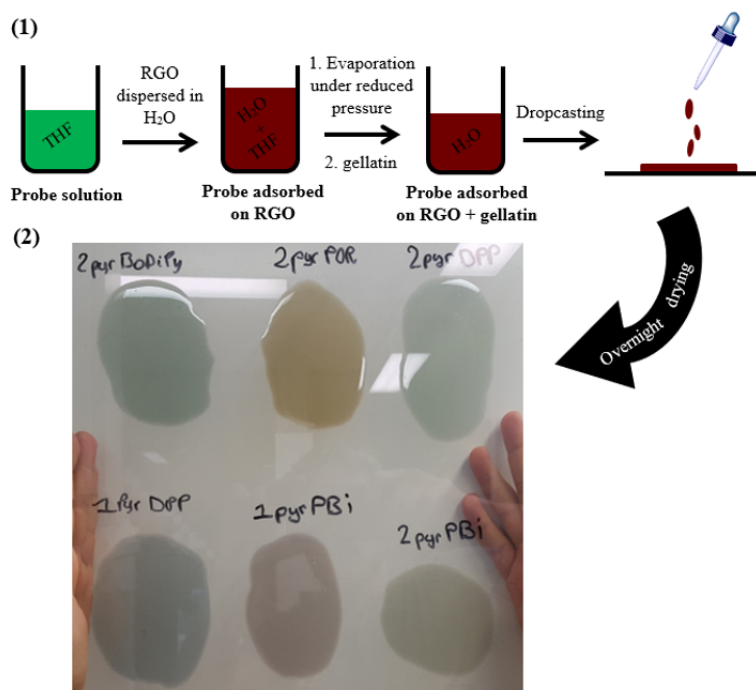




**Figure S4.** Evolution of the absorption spectra of 2PyrBPY (a, b), 1PyrDPP (c, d), 2PyrDPP (e, f), 2PyrPOR (g, h), 1PyrPBI (i, j) and 2PyrPBI (k, l) upon increasing RGO content from free probe (purple) to fully adsorbed probe (red) in DMF. Uncorrected (left) and corrected absorptions from GNR contribution (corrected absorption =  $\text{Abs}(\text{RGO} + \text{Probe}) - \text{Abs}(\text{RGO})$ ; (right)).

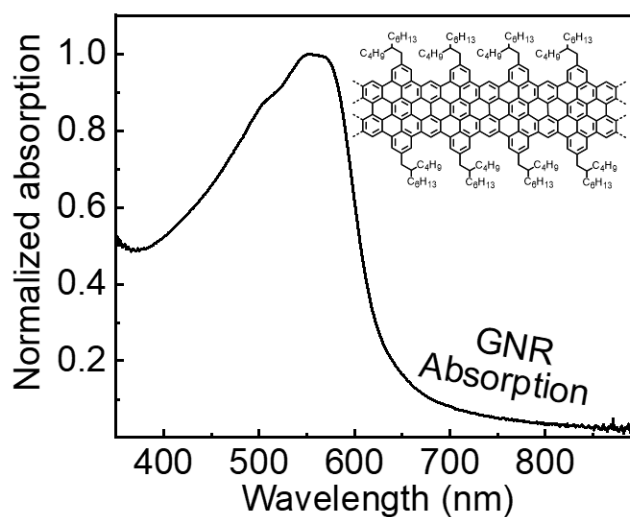


**Figure S5.** Fluorescence decay traces (black traces) and their lifetimes of the free dyes in  $\text{CHCl}_3$  at 273K ( $\lambda_{exc} = 477 \text{ nm}$ ). Red trace = pulse profile. Blue trace = residual. The solutions were degassed upon bubbling  $\text{Ar(g)}$  for 5 min.

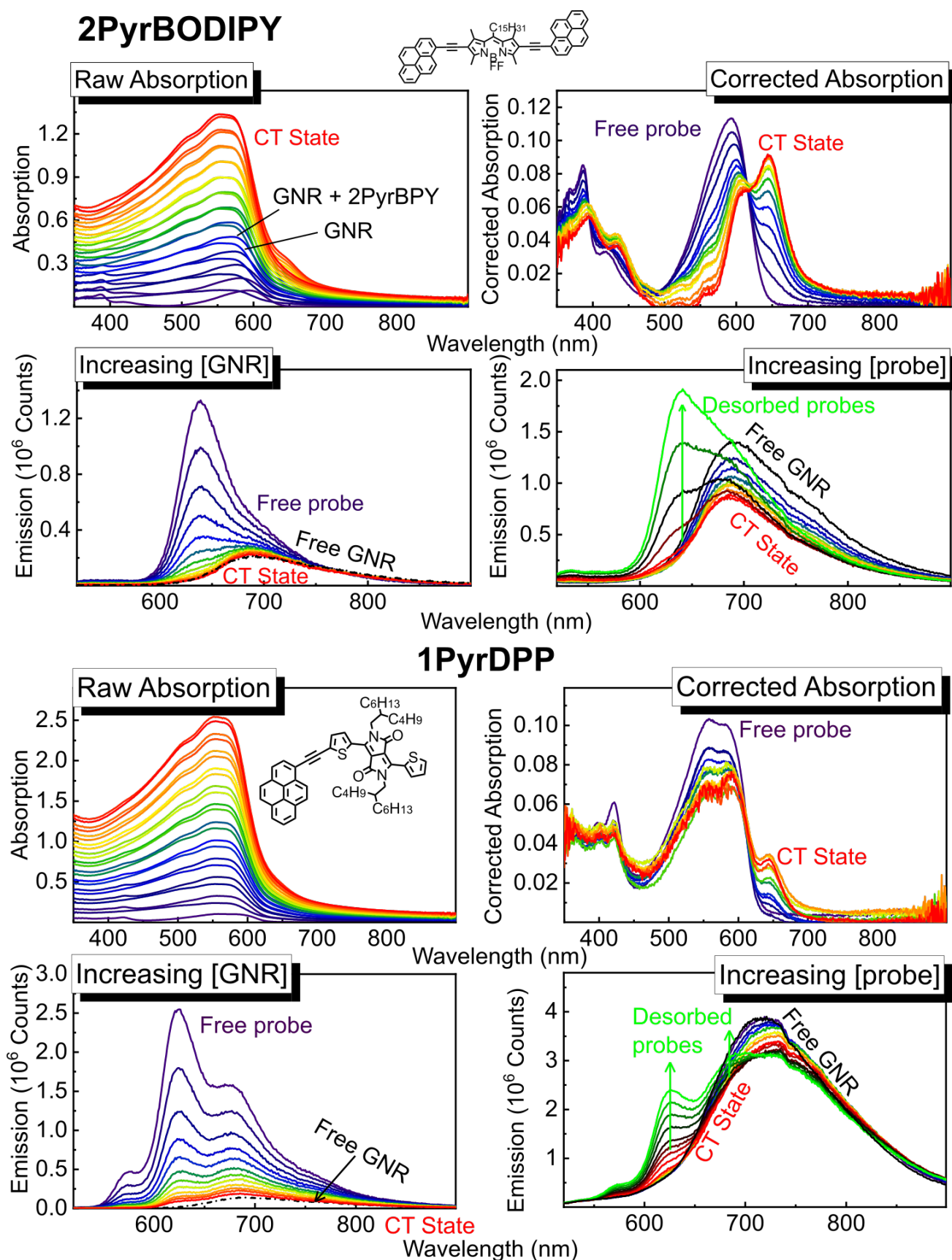


**Figure S6.** (1) Cartoon showing the method to prepare the suspensions of dyes adsorbed on RGO in gelatin. (2) Picture of the resulting films.

### Adsorption of probes on GNR

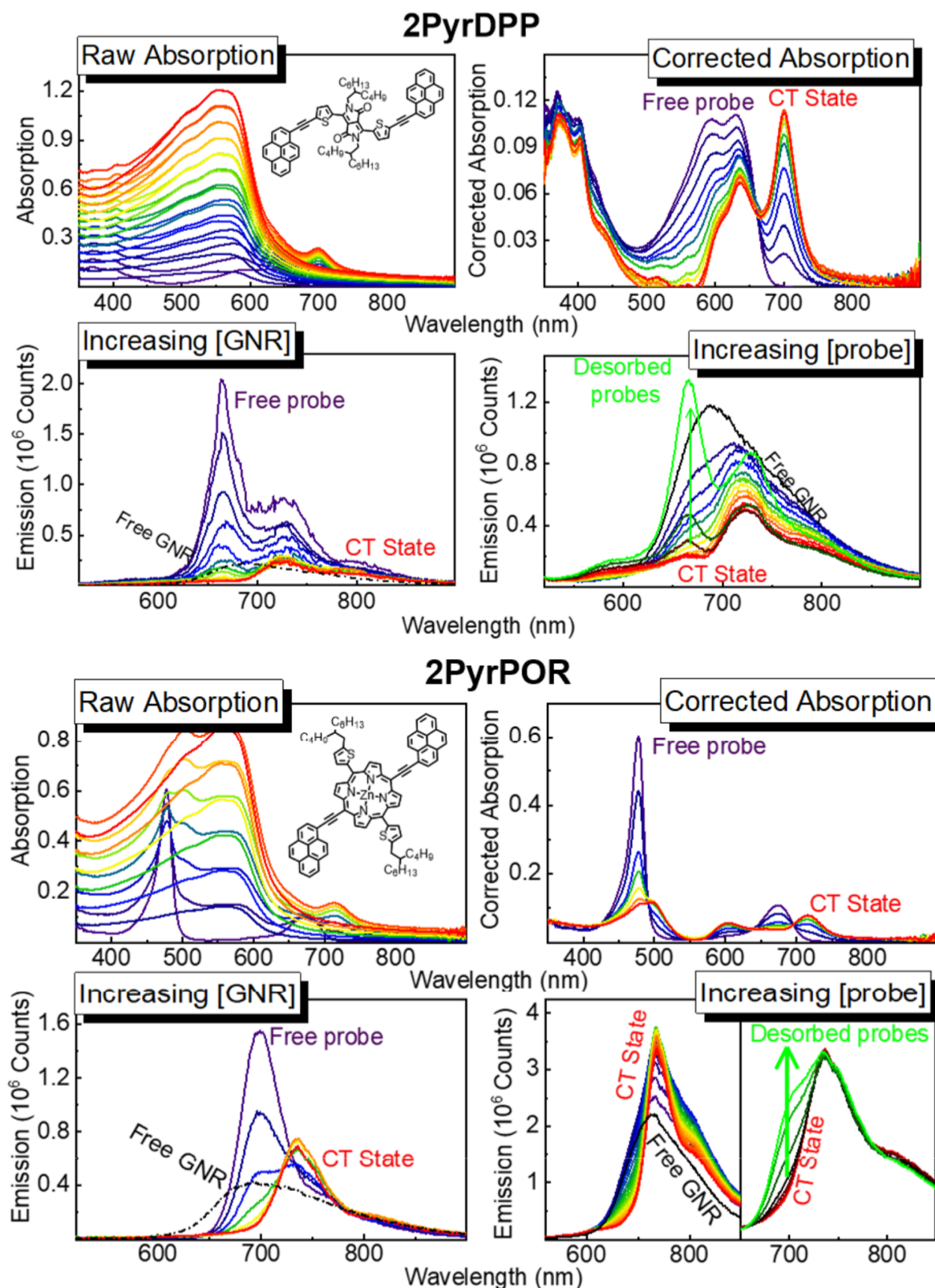


**Figure S7.** Normalized absorption spectrum of GNR in  $\text{CHCl}_3$ . The original absorbance of the sample was below 1.

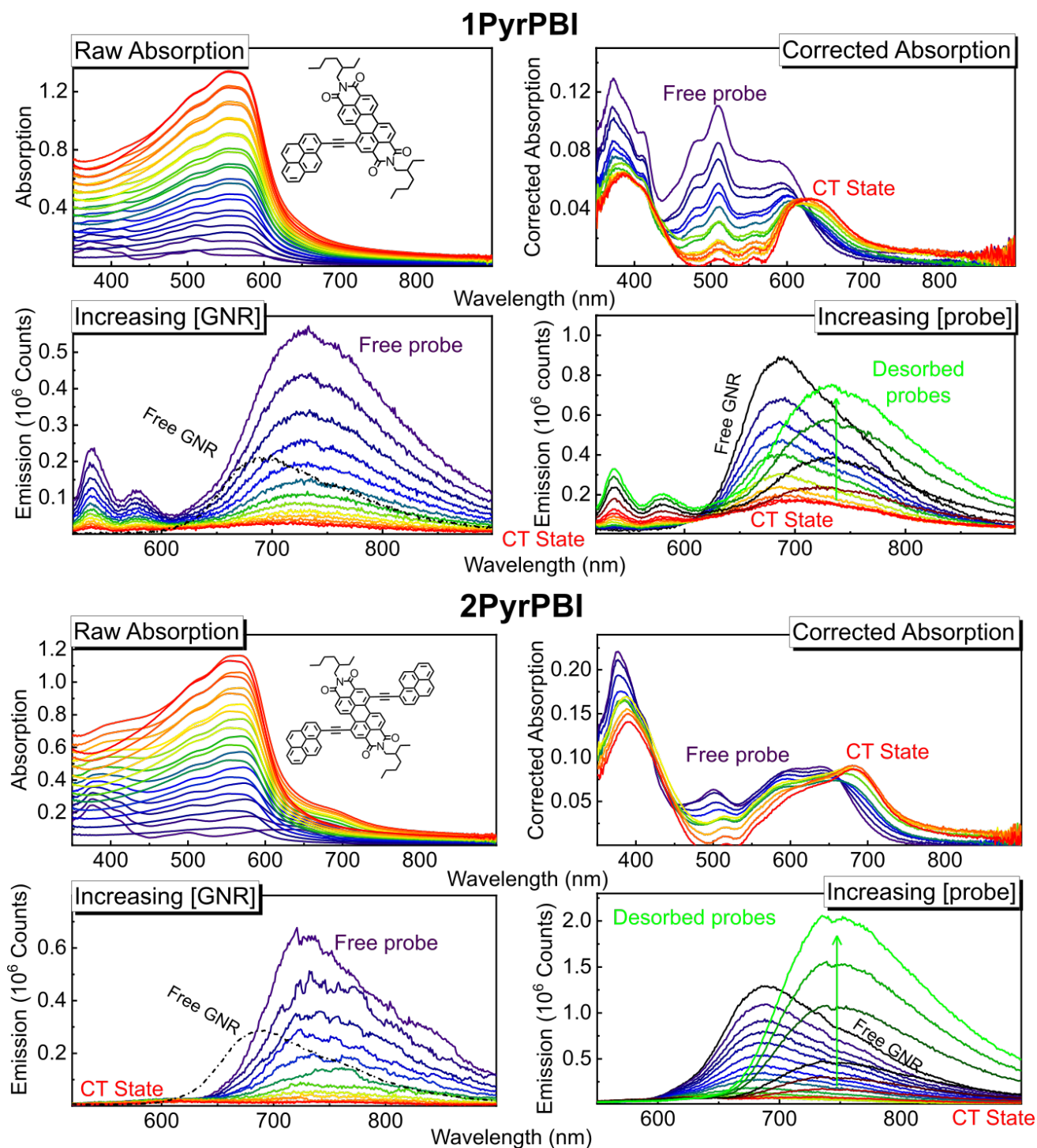


**Figure S8.** Evolution of the absorption spectra of the probes for Case 1 (1PyrDPP and 2PyrBPY) upon increasing the GNR content from free dyes (purple) to fully adsorbed dyes (red) in  $\text{CHCl}_3$ . Uncorrected (top left), corrected absorption spectra (top right) and evolution of their corresponding fluorescence spectra (bottom left).





**Figure S9.** Evolution of the absorption spectra of the probes for Case 2 (2PyrPOR and 2PyrDPP) upon increasing the GNR content from free dyes (purple) to fully adsorbed dyes (red) in  $\text{CHCl}_3$ . Uncorrected (top left), corrected absorption spectra (top right) and evolution of their corresponding fluorescence spectra (bottom left).



**Figure S10.** Evolution of the absorption spectra of the probes for Case 3 (2PyrPBI and 1PyrPBI) upon increasing the GNR content from free dyes (purple) to fully adsorbed dyes (red) in  $\text{CHCl}_3$ . Uncorrected (top left), corrected absorption spectra (top right) and evolution of their corresponding fluorescence spectra (bottom left).

## Are all probes fully adsorbed on the GNR?

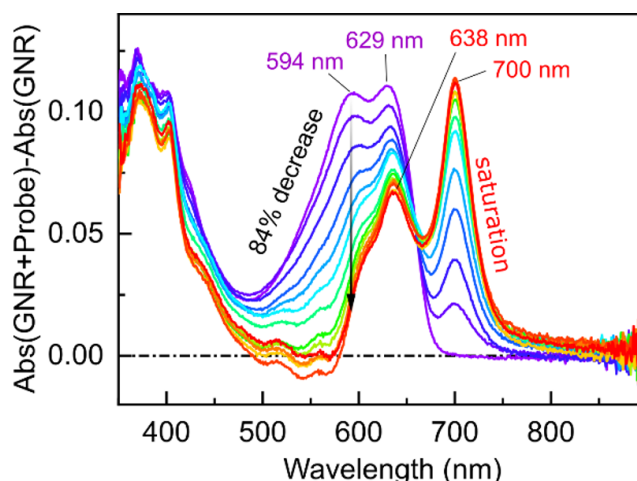
An important hypothesis of this work is that a very small quantity of free probes remains in all solutions. There are three reasons supporting that the absorption reported Figure 4 are free of free probes in solution.

1) **The shift of the absorption bands.** The two main absorption bands are at 594 and 629 nm for free 2PyrDPP and 638 and 700 nm for adsorbed 2PyrDPP. The 9 nm difference between the lower absorption of free 2PyrDPP and the higher absorption of adsorbed 2PyrDPP is large enough to ensure a low probability that the 638 nm band belong to the free 2PyrDPP probe. Transient absorption experiment in the last section of the article Figure 17b also supports that the 638 and 700 nm are two vibronic features of a same CT complex.

2) **The reduction of the photophysical properties of free 2PyrDPP.** The 594 nm absorption band has an 84% decrease in intensity. It suggests that at least 84% of all probes have been converted into CT complexes. The emission has a  $\sim 98\%$  reduction in intensity. However, it is not impossible to completely discard an implication of the increasing GNR absorption. But these two points are good indicators that most 2PyrDPP probes are fully adsorbed.

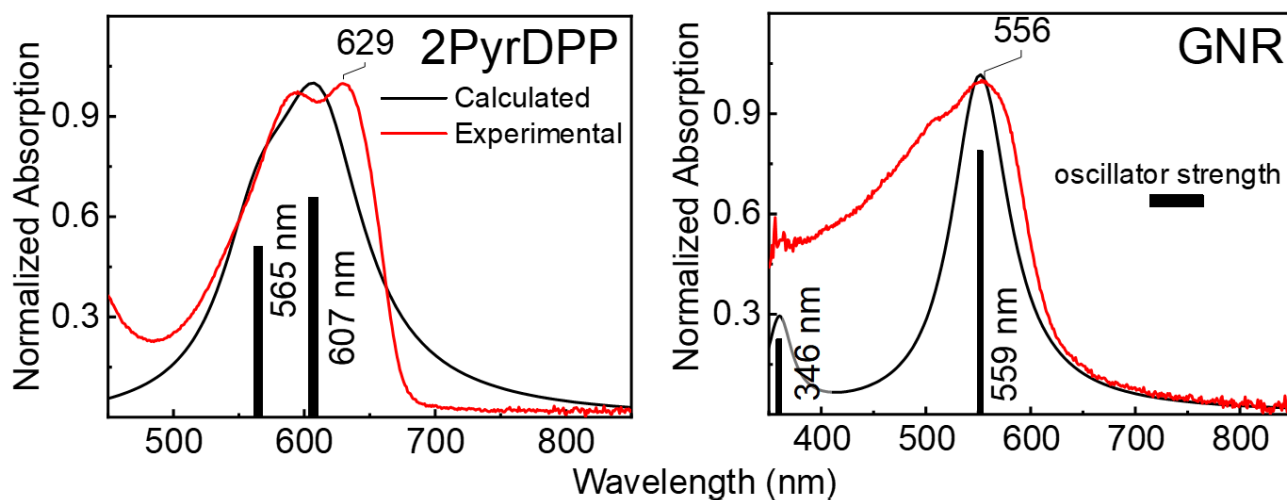
3) **The saturation limitation.** When increasing the GNR content, the free probes (purple line) is progressively converted to the CT complexes (red line). Changes from free probes to adsorbed one are first intense (purple to green). Then, they produce a decreasing quantity of CT complexes (green to orange) up to a point where no further major spectral changes can be depicted (orange to red). This is the saturation limit of the free probes  $\rightarrow$  adsorbed probes equilibrium, which is strongly pushed toward the adsorbed probes.

Noteworthy, while it cannot be discarded that some residual free probes are present in solution, they only weakly participate to the total absorption. Consequently, the spectra reported in this work are reasonably assumed to be free of the free probes absorption.

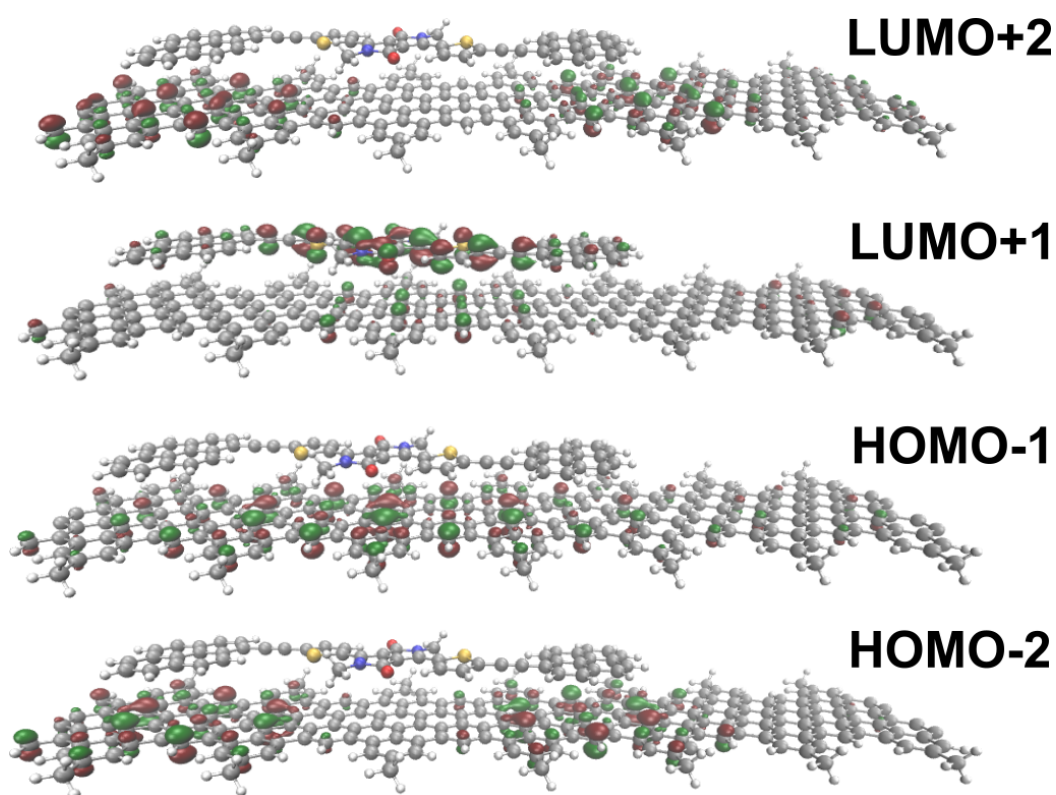


**Figure S11.** Evolution of the absorption spectrum of 2PyrDPP upon increasing the GNR content going from only free 2PyrDPP (violet) in solution to adsorbed 2PyrDPP (red line) at full GNR saturation.





**Figure S12.** Bar graph reporting the calculated positions and oscillation strengths (black bar) of the electronic transitions calculated by TDDFT, the normalized simulated spectrum (black line) in gas phase with the normalized absorption spectra of GNR and 2PyrDPP in  $\text{CHCl}_3$  (red lines). The theoretical spectrum is generated with an arbitrary thickness of 0.01 Rydberg =  $1097 \text{ cm}^{-1}$  for each bar.

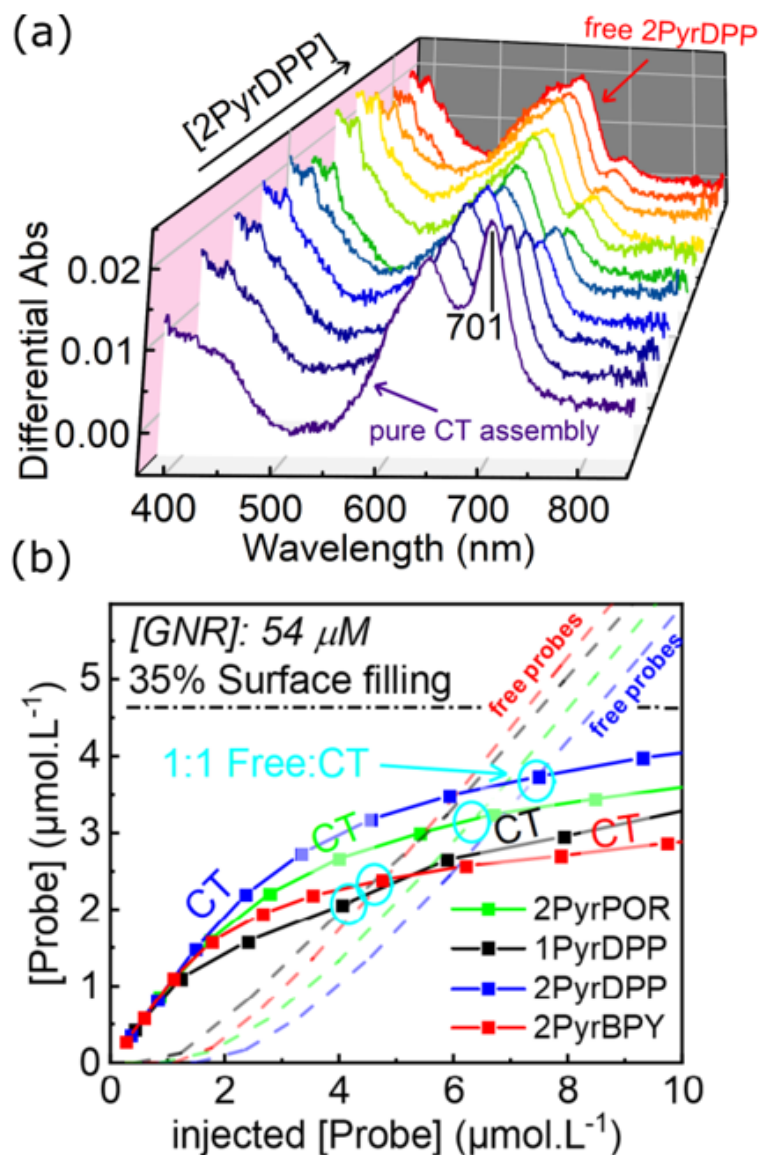


**Figure S13.** Representations of the HOMO-2, HOMO-1, LUMO+1 and LUMO+2 for the 2PyrDPP-GNR assembly.

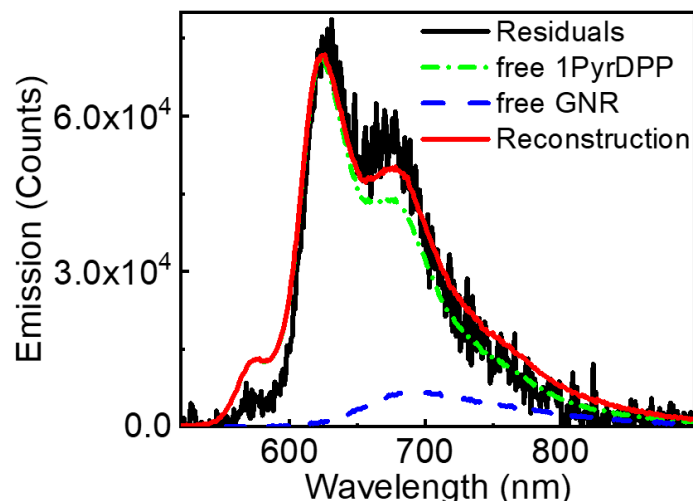
**Equilibrium between adsorbed and free probes** To shed light on the origin of the adsorption, these processes were investigated at various concentrations. Figure S14a exhibits the evolution of the absorption spectra of a GNR-containing solution upon increasing the 2PyrDPP concentration. At low concentrations, where GNR is in large excess ( $\sim 1:120$  2PyrDPP:GNR<sub>monomer</sub>), the spectra exhibit the characteristic band at 701 nm (purple line). Upon increasing the 2PyrDPP concentration further, the UV-vis spectra evolve, and the signal associated with the free probe appears. This change is accompanied by the appearance of the dye fluorescence. At the end of these additions, the absorption spectra exhibit the complete spectral signature of free 2PyrDPP (red line).

The monitoring of the absorbance bands of the low-energy CT assembly upon adding dyes, which translates into quantifying the amount of formed CT assemblies, exhibits a linear behavior at low concentrations (Figure S14b). In this concentration range, the dye is almost totally adsorbed, but at higher concentrations, the spectral contribution of the CT assembly band starts to damp. Indeed, at higher concentrations the spectral contribution of the CT assembly bands starts to saturate with a maximum for a 2PyrDPP:GNR<sub>monomer</sub> ratio approaching  $\approx 1:10$ , which corresponds to  $\sim 35\%$  of the total GNR polymer surface filled (see - ● - ● - line in Figure S14b). First, this study indicates that not all the GNR surface is permanently and fully filled. Second, the absence of complete adsorption (only 35 %) may stem from inter-GNR chain aggregation in solution. The concentration dependence of the adsorption spectra indicates that the presence of a thermodynamic association/dissociation process where the equilibrium of assembled dyes *vs.* free dye favors the adsorbed state at low concentrations. Thus, these experiments further confirm that the adsorbed probes are the main species interacting with the GNRs.

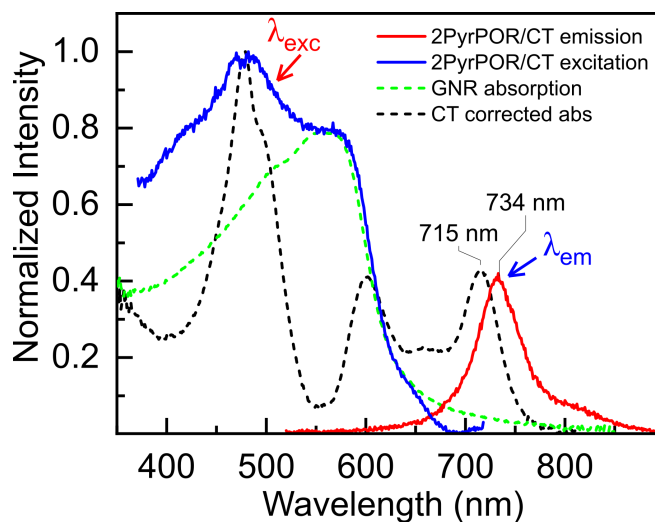
This study was extended to all dyes but a clear spectral distinction of the free dyes from assembled ones was not always possible, especially for 2PyrPBI and 1PyrPBI. Due to the lack of vibrational features, the evaluation of the free dye/assembled CT complex ratio prevented accuracy in the deconvolution process. However, the relative assembly strength (*i.e.* the maximum surface filling) of the remainder dyes was easily assessed. 2PyrDPP is found to be the strongest interacting dye, followed by 2PyrPOR, 2PyrBPY and 1PyrDPP reaching a maximum of approximately  $\approx 27\text{-}23\%$  of surface filling. These results also stress the relationship between solubility and aggregation strength as previously mentioned. Indeed, both 2PyrPBI and 2PyrPOR exhibit the largest surface coverage but strikingly, they are also the least soluble probes, thus driving them to quasi-irreversible assembly formation. The weakest interacting dyes are 1PyrPBI, 2PyrBPY and 1PyrDPP with 14, 12 and 9% surface coverage, respectively. These results are consistent with the fact that 1PyrDPP is still showing traces of emission arising from free 1PyrDPP even near full GNR saturation.



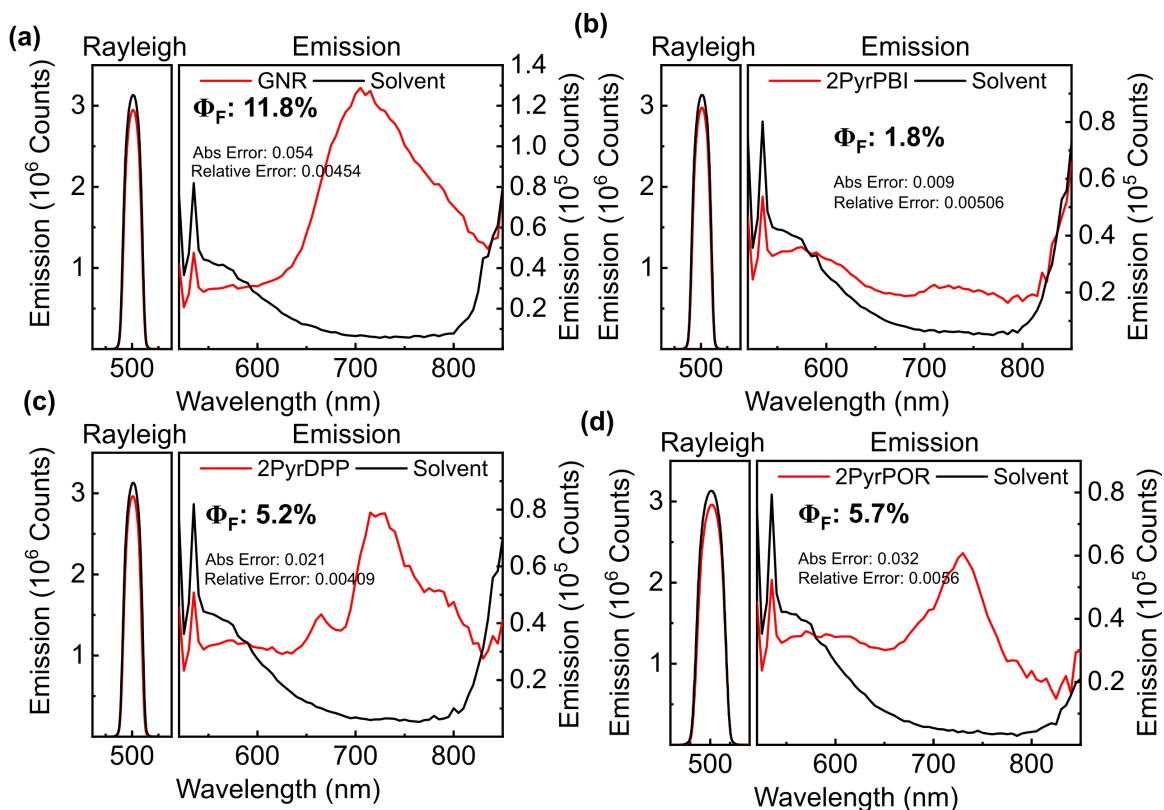
**Figure S14.** (a) Evolution of the 2PyrDPP absorption spectra upon increasing its concentration in a GNR-containing solution  $[\text{GNR}] = 54 \mu\text{M}$ ; note that the absorption spectra have been corrected for the GNR absorption signal. (b) Evolution of the generated adsorbed probes on GNR concentration with increasing concentration of the added probe in a 54  $\mu\text{M}$  GNR solution. The broken line represents the concentration of free probes in solution.



**Figure S15.** Deconvolution of the residual emission (black) of 1PyrDPP (*i.e.* emission of 1PyrDPP adsorbed on GNR minus the emission of a solution of equivalent concentration of pristine GNR). The free 1PyrDPP emission contribution is in green and the free GNR emission contribution is blue. The linear decomposition of these two contributions (red) overlaps most of the residual emission.



**Figure S16.** (a) Normalized GNR absorption (green line), corrected 2PyrPOR CT complex absorption (black line), excitation ( $\lambda_{\text{em}} = 740$  nm; blue line) and emission ( $\lambda_{\text{exc}} = 500$  nm; red line) spectra of the 2PyPOR/GNR CT assemblies in  $\text{CHCl}_3$ . The relative proportions of probe-graphene are 1:36 2PyrPOR monomers vs 2PyrPOR/GNR assemblies. Note that the green and the red lines were normalized and adjusted respectively to the excitation and emission lines for clarity.



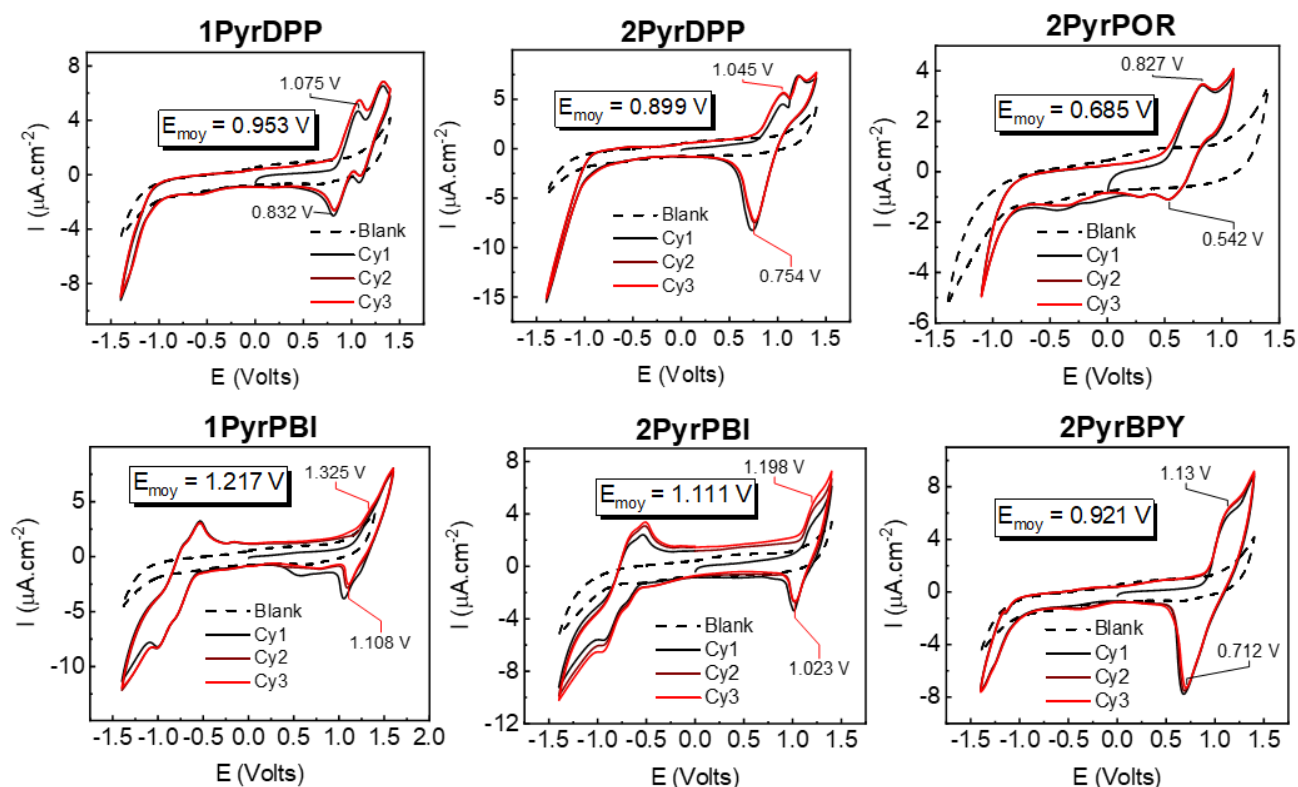
**Figure S17.** Fluorescence quantum yields (integration sphere),  $\Phi_f$ , of pristine GNR (a), 2PyrPBI CT state (b), 2PyrDPP CT state (c) and 2PyrPOR CT state (d) in  $\text{CHCl}_3$  at 273K.

## Cyclic voltammetry of HOMOs

All cyclic voltammetry (CV) measurements were performed using an Ag wire as reference electrode, a Pt mesh as counter electrode and a Pt electrode as working electrode. The couple ferrocene/ferrocenium was used as an internal reference. The CV measurements were performed in distilled acetonitrile and 99.9% pure spectroscopic grade  $\text{CHCl}_3$  respectively for GNR and Probe measurements. All measurements were performed with an argon degassed  $10^{-1}$  M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate. All probes CV measurements were made from a  $10^{-3}$  M solution of probes in  $\text{CHCl}_3$ . Due to the low solubility of 2PyrPBI,  $\text{CHCl}_3$  was found to be the only solvent able to solubilize it and was thus used systematically for consistency. The CV measurement for GNR was performed in film. A solution of GNR in  $\text{CHCl}_3$  was drop casted on top of the Pt working electrode and the solvent was dried in the air. The process was repeated until GNR was fully covering the working electrode. Indeed, due to the high molecular mass of GNR, no clear oxidation or reduction wave was observed in liquid state. A typical phenomenon observed for conjugated polymers. The evaluation of the HOMO energies was performed as follow:

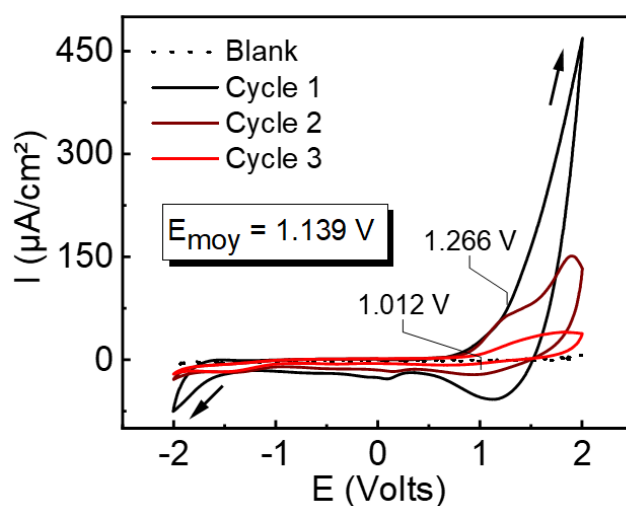
$$E_{\text{HOMO}} \text{ (eV)} = E_{\text{av}} \text{ (V)} - E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}^0} \text{ (V)} + 4.8 \text{ (eV)} \quad (1)$$

where  $E_{\text{HOMO}}$  stands for the energy level of the HOMO,  $E_{\text{av}}$  for the average value between the anodic and cathodic electrical potential peaks of the first oxidation of the molecule and 4.8 eV was used as the HOMO energy level of ferrocene.



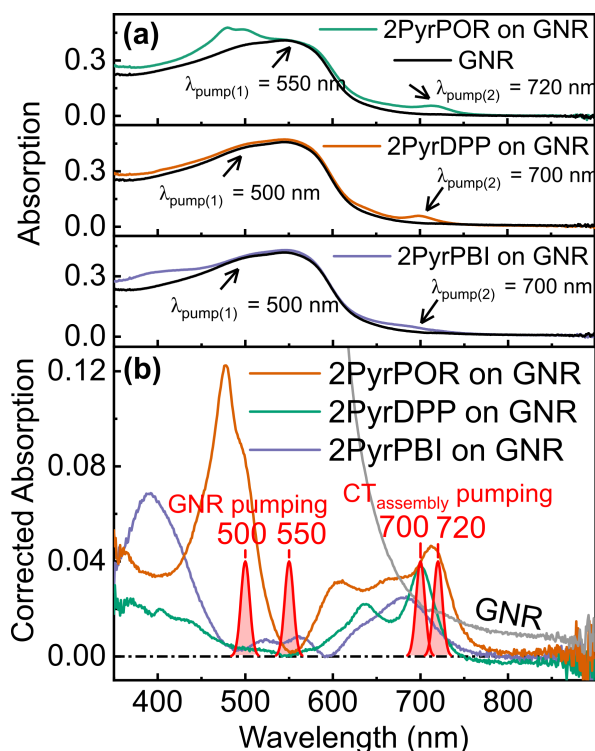
**Figure S18.** Cyclic voltammetry of the probes in  $\text{CHCl}_3$ . The potential  $E(\text{V})$  in the x axis is not corrected from  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Scan rate = 200 mV/s. (--- is the pure  $\text{CHCl}_3$  cyclic voltammetry).

## GNR



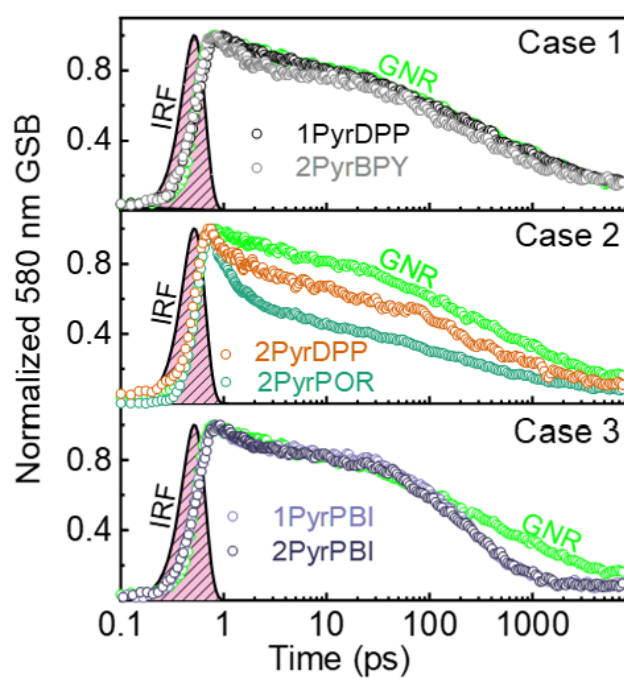
**Figure S19.** Cyclic voltammetry of GNR drop casted on top of the Pt electrode in acetonitrile. The potential  $E(\text{V})$  on the x axis is not corrected from  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Scan rate = 200 mV/s.

**Selectivity of the absorption of probes/GNR assemblies.** Among the probe/GNR assemblies reported herein, 2PyrPOR, 2PyrDPP, and 2PyrPBI permitted selective excitation of either the uncomplexed GNR segment ( $\lambda_{exc} = 500$  nm; except 550 nm for 2PyrPOR) or of the probes alone ( $\lambda_{exc} = 700$  nm; except 720 nm for 2PyrPOR). Among all six probes, these three probes are the only one that exhibit bandgaps well below that those for GNR. Thus, allowing the excitation of the probes without exciting the GNR. The selectivity of the 500 nm excitation was first secured by the low surface filling of  $\sim 10\%$  of probes vs GNR polymers. The three samples used for TA experiments (colored lines, Figure S20a) are mostly constituted of GNR. They all show the typical fingerprint of the GNR absorption shape (spectrum in Figure S7). And second, the pulse (represented by a red Gaussian-shaped line with a 15 nm fwhm in Figure S20b) at 500 nm is exciting at a spectral position where the absorptivity of probes is at their lowest (*i.e.*  $\epsilon \approx 1000\text{-}3000$  L.mol. $^{-1}$ cm $^{-1}$ ) and absorptivity of the GNR is at its highest (*i.e.*  $\epsilon = 23000$  L.mol. $^{-1}$ cm $^{-1}$ ). Concurrently, the selective excitation of the probes is easily achieved by selecting a wavelength where the graphitic material does not absorb.



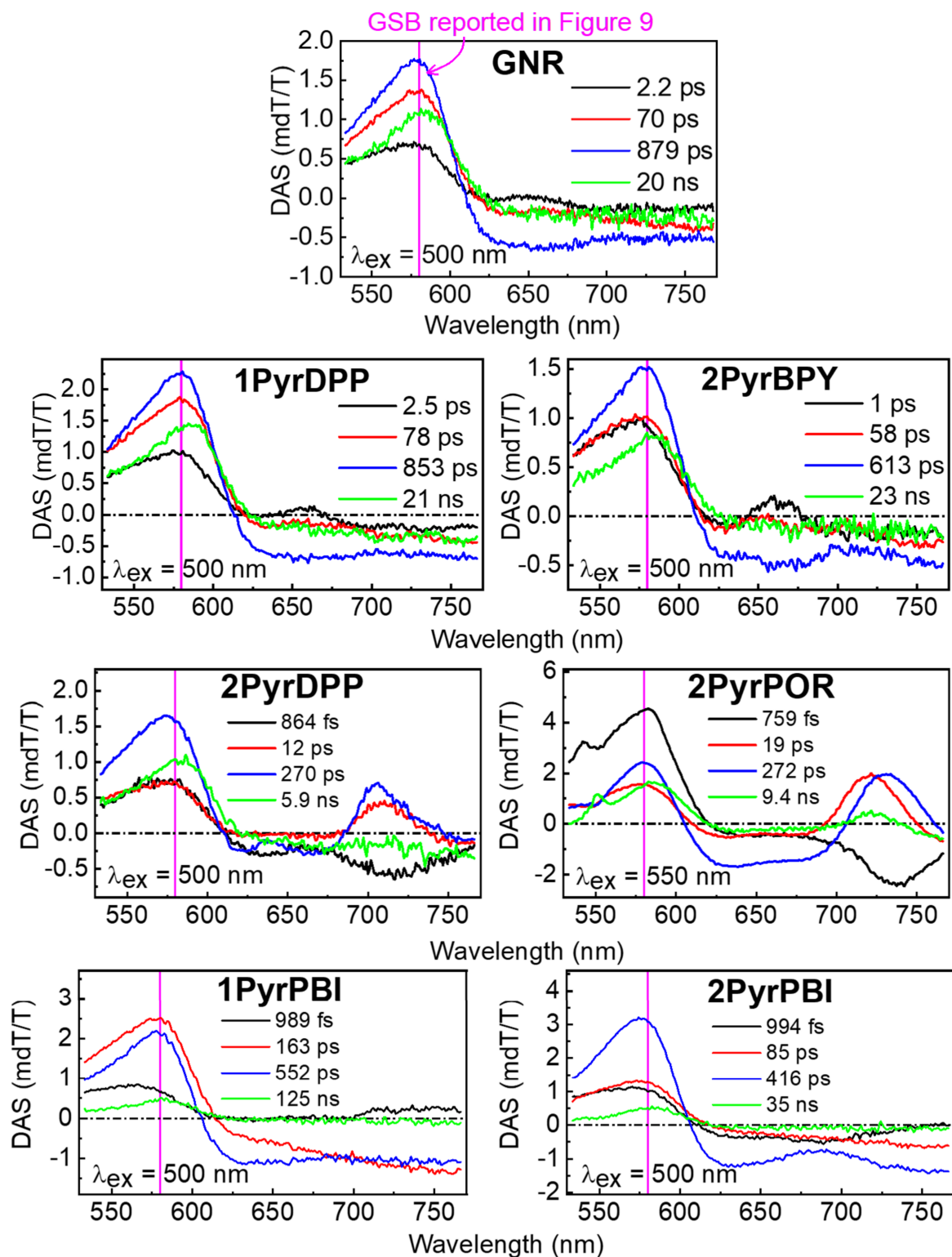
**Figure S20.** (a) Comparison of the absorption spectra between the dye-GNR assemblies (2PyrPOR (green), 2PyrDPP (red) and 2PyrPBI (blue)) and pure GNR (black) used for fs-TAS. (b) Comparison of the resulting curves obtained by subtracting the absorption spectra of the free GNR from that of GNR-dye assemblies, with that of free GNR (black - - -). The peaks at 700 nm (2PyrDPP and 2PyrPBI) and 720 nm (2PyrPOR) are the positions where selective excitation of the CT assembly is maximum. The peaks at 500 (2PyrDPP and 2PyrPBI) and 550 (2PyrPOR) nm are the positions where the free GNR absorption is large compared to that for the CT assemblies. Note that the fwhm of the laser pulse is 15 nm (indicated by red Gaussian-shaped peaks).





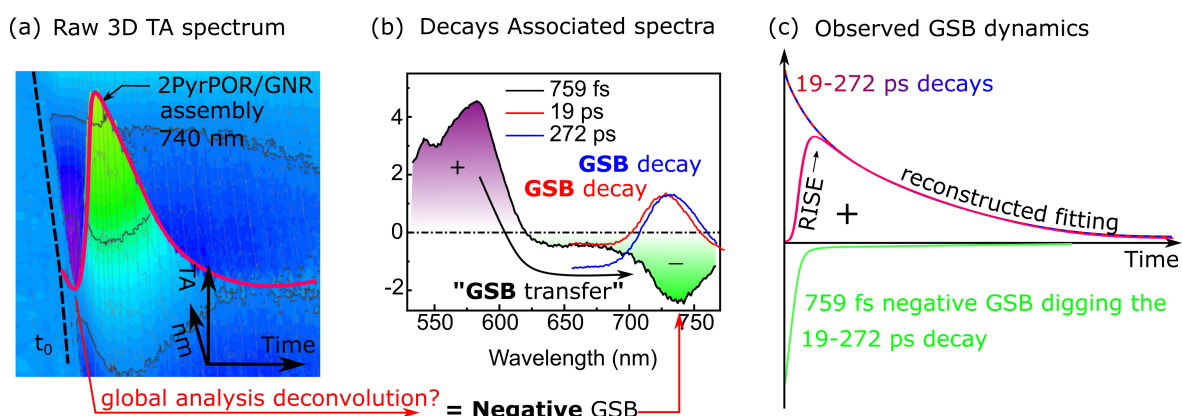
**Figure S21.** Time-evolution of the GSB band of GNR\* (semi log scale) for the three cases and six CT assemblies adsorbed on GNR in  $\text{CHCl}_3$ ;  $\lambda_{exc} = 500$  nm, except  $\lambda_{exc} = 550$  nm for 2PyrPOR.



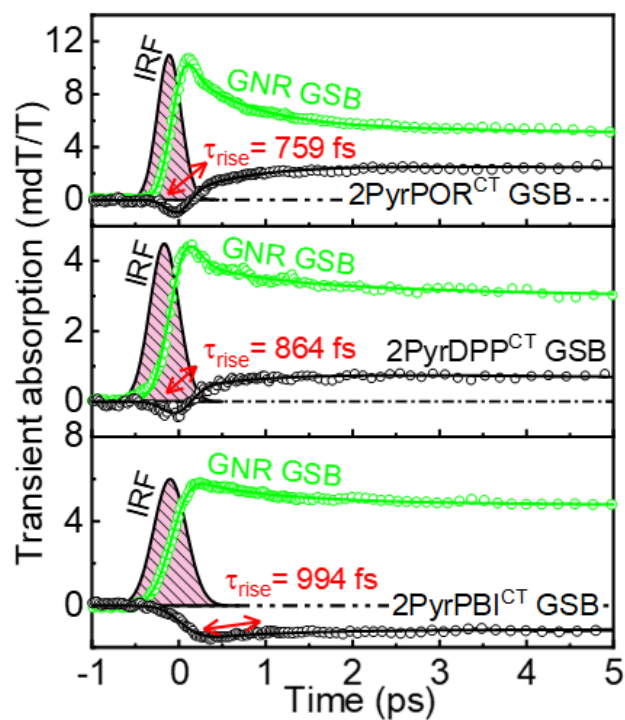


**Figure S22.** DAS of probes adsorbed on GNR and pristine GNR ( $\lambda_{exc} = 500$  nm, except for 2PyrPQR, which  $\lambda_{exc} = 550$  nm) in  $\text{CHCl}_3$ . The pink line is the reported GSB of Figure 10.

**Explanation of the notion of “GSB transfer”.** Indeed, it is the only way that global analysis can extrapolate a rise from the mathematical deconvolution of the TA spectrum. In order to be able to fit the delay between the beginning of the measurement (at  $t = t_0$ ) and the subsequent rise of the CT assembly GSB (Figure S23a), the first calculated DAS turns out to be an inverted CT GSB ( $\sim 738$  nm, black DAS, Figure S23b). Physically, this signal translates into the buildup of the intensity of the CT GSB. Once fully generated, the GSB of this assembly can decay following a combined 19 and 272 ps lifetimes (red and blue DAS, Figure S23b). Due solely to this “negative CT GSB”, the linear combination of fit) the reported kinetics (Figure S23c).



**Figure S23.** (a) Time-evolution of the GSB signal of the 2PyrPQR/GNR CT assembly in  $\text{CHCl}_3$  (b) DAS featuring the GSB population transfer and the two decays from the 19 and 272 ps windows (c) Rebuilt from the rise and decay traces of the GSB.



**Figure S24.** Time evolution of the GNR GSB (green) and CT complex GSB (black) intensities of 2PyrPOR/GNR ( $\lambda_{exc} = 550$  nm), 2PyrDPP/GNR ( $\lambda_{exc} = 500$  nm) and 2PyrPBI/GNR ( $\lambda_{exc} = 500$  nm). The selected time profiles are extracted from the 6 GSB maxima reported in Figure S22. Circles are raw data and lines are the fit from global analysis.

## Calculations of the relative amount of CT GSB arising from the visible ET process

The transient absorption spectra  $TA(\lambda, t)$ , which are 3D spectra are simplified to 2D spectra thanks to global analysis by mathematical decomposition according to eq. 2:

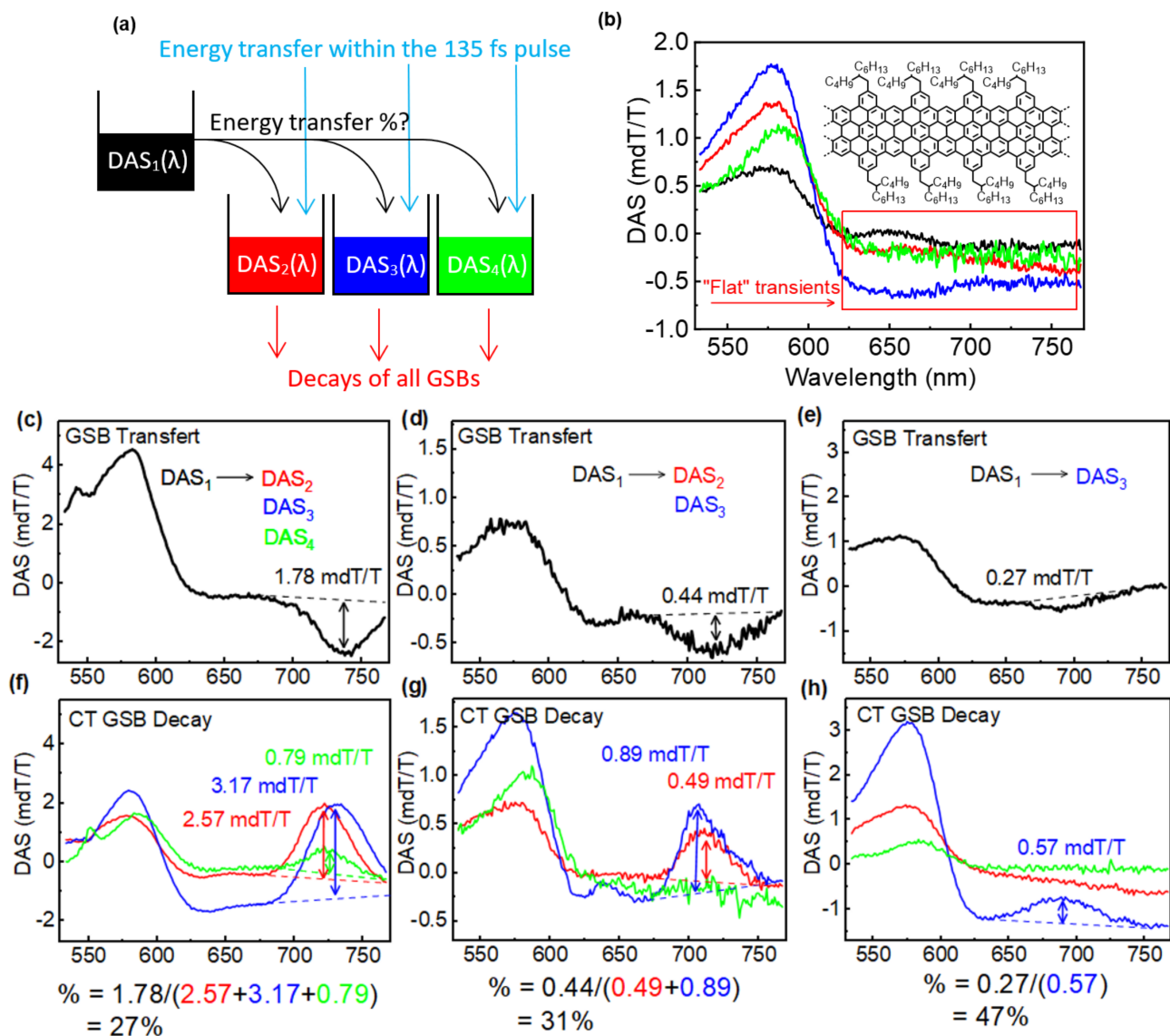
$$TA(\lambda, t) = DAS_1(\lambda)e^{\frac{-t}{\tau_1(t)}} + \textcolor{red}{DAS}_2(\lambda)e^{\frac{-t}{\tau_2(t)}} + \textcolor{blue}{DAS}_3(\lambda)e^{\frac{-t}{\tau_3(t)}} + \textcolor{green}{DAS}_4(\lambda)e^{\frac{-t}{\tau_4(t)}} \quad (2)$$

where  $\tau_i$  is the lifetime of its respective decay associated spectra i DASi. The three TAS reported in Figure 12a-c (2PyrPOR, 2PyrDPP and 2PyrPBI) all exhibit a transient ( $\approx 650\text{-}750$  nm; black line) featuring the mirror image of the CT state GSB. It is an unambiguous mathematical characteristic of a DAS featuring an energy transfer. This energy transfer is, however, not the only source of energy promoting the population of the CT state. Indeed, the intensity of the CT state GSB signal in the  $DAS_1$  is too weak to be the sole source. There is first a population growth occurring within the laser pulse (within 135 fs), which is too fast to be accurately acquired by our system. Then a rise of the CT state GSB due to the energy transfer  $\text{GNR} \rightarrow \text{CT state GSB}$ . The intensity of this rise is described by the  $DAS_1$  (black arrows; Figure S20c-e). Then, the CT state decays following the three components  $DAS_2$ ,  $DAS_3$  and  $DAS_4$  (Figure S20a) having their individual intensities in colored arrows (Figure S20e-h).

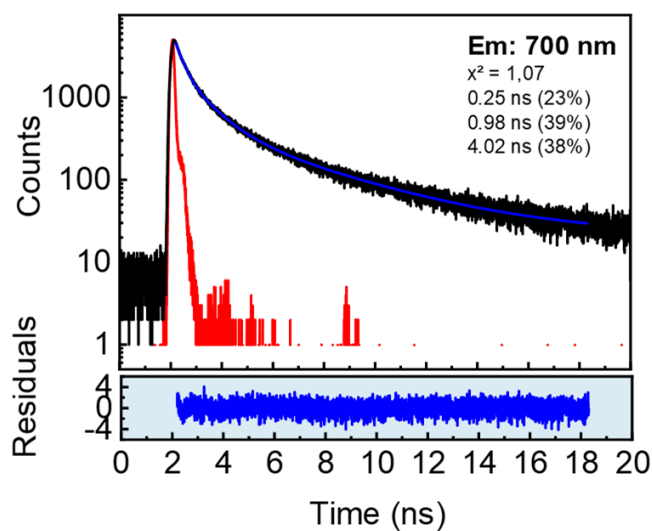
The calculation of the initial population contribution of the CT state by  $DAS_1$  was simply performed by comparing the relative intensities of  $DAS_1$  to  $DAS_2$ ,  $DAS_3$  and  $DAS_4$ . These calculations were easily performed taking advantage of the featureless transients' signal of the GNR (Figure S20b). The initial relative intensity (in percent) of the CT state GSB built up by the rise was calculated according to eq. 3:

$$\% = \frac{I_{DAS_1}}{I_{DAS_1} + I_{DAS_2} + I_{DAS_3}} \quad (3)$$

where  $I_{DAS_i}$  stands for the intensity of the GSB of the CT state species of the  $i^{\text{th}}$  DAS number  $i$  (Figure S20c-h). Note that a baseline (colored dashed line) was used in each calculation on Figure S20d-g to consider only the influence of the CT State GSB in the intensity calculation.



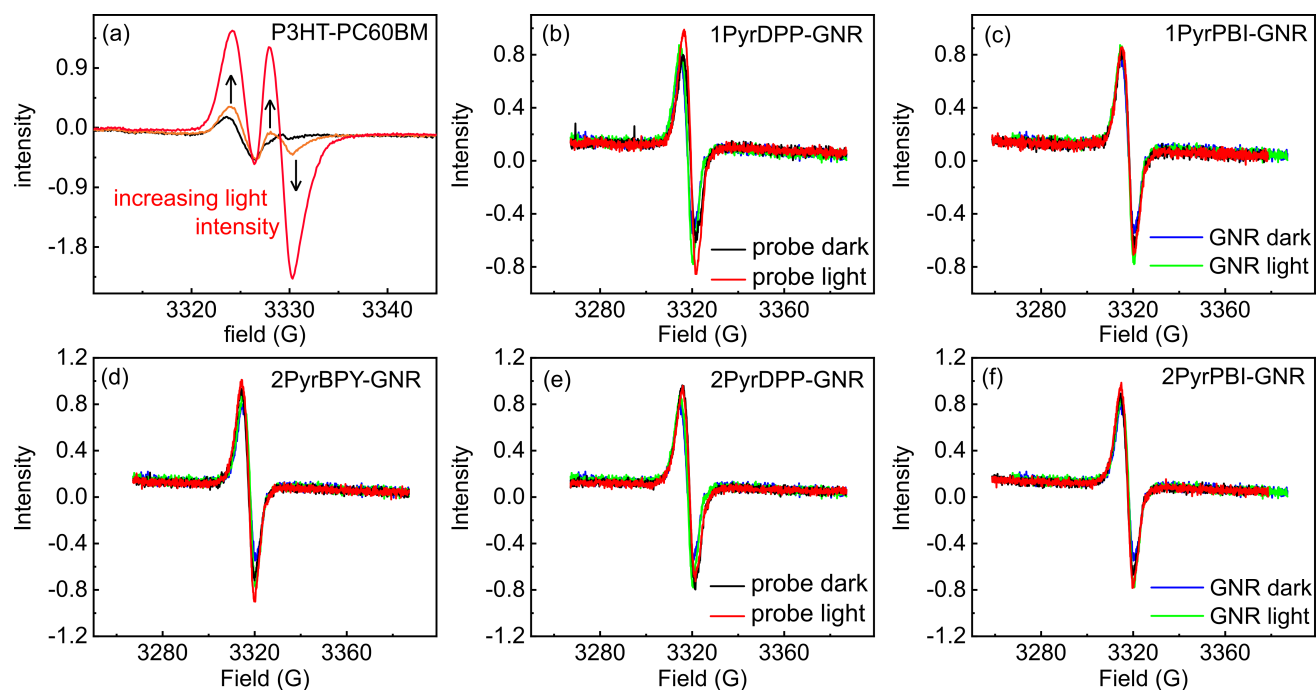
**Figure S25.** (a) Cartoon describing the communication channels explaining the origin of the intensity of the initial CT state GSB signal. (b) DAS of GNR. The rectangle stresses the lack of any feature for GNR GSB in this region. This feature renders the calculations of the % of eq. 3 more reliable. (c-e) Relative intensity (black arrow) of the CT state GSB signal from the  $DAS_1$  (black line) which is treated here as the population input from the energy transfer (f-h). Relative intensities (colored arrows) of the CT state GSB signal from the  $DAS_2$  (red line),  $DAS_3$  (blue line) and  $DAS_4$  (green line). The sum of the colored arrows is treated as the initial population of the CT state.



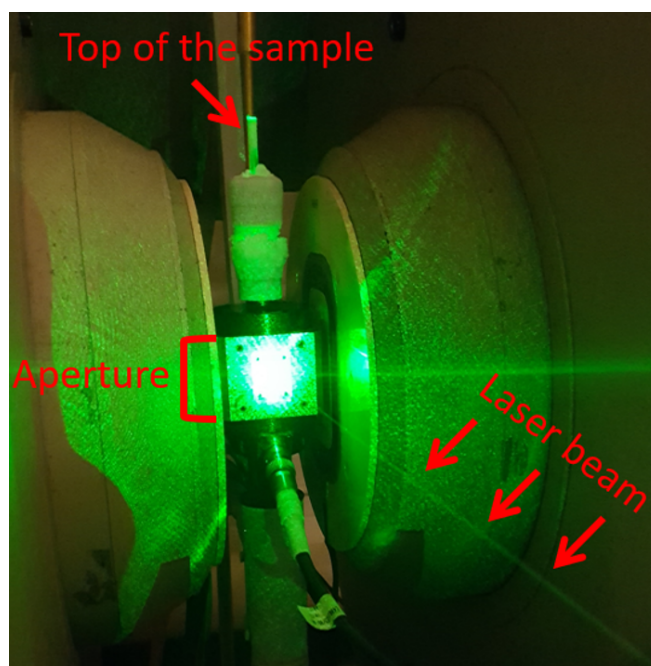
**Figure S26.** Fluorescence decay traces (black traces) and their lifetimes of GNR in  $\text{CHCl}_3$  at 273K ( $\lambda_{exc} = 477$  nm). Red trace = pulse profile. Blue trace = residual. The solutions were degassed upon bubbling  $\text{Ar(g)}$  for 5 min.

	Probe (mT/T)	GNR (mT/T)	Probe/GNR	$\epsilon_{\text{probes}}$	$\epsilon_{\text{CT}}^a$	$\epsilon_{\text{GNR}}$	$\epsilon_{\text{CT/GNR}}$	Probe: GNR <sub>monomer</sub>
2PyrPOR	15	8	0.533	63000 (682 nm)	45000 (715 nm)	23000 (550 nm)	1.957	1.043
2PyDPP	7	4	0.571	45000 (630 nm)	45000 (700 nm)	23000 (550 nm)	1.957	1.118
2PyrPBI	1.5	7	4.667	24000 (627 nm)	26000 (686 nm)	23000 (550 nm)	1.130	5.275

**Table S1.** Calculation of the Probe:GNR<sub>monomer</sub> ratio. <sup>a</sup>The variation of the absorptivity upon CT state formation is calculated based on the proportional variation of the absorption spectra shown in Figure 4.



**Figure S27.** (a) ESR spectra of P3HT-PC<sub>60</sub>BM (solid state, 149K) used as a control experiment demonstrating the possibility of monitoring the CS state formation under illumination ( $\lambda_{exc} = 532$  nm; Power  $\approx 300$  mW) with this custom setup. (b-f) ESR spectra of 2PyrBPY, 1PyrDPP, 2PyrDPP, 1PyrPBI and 2PyrPBI (toluene, 130K) in the dark (black line) and with illumination (red line). ESR spectra of GNR in the dark (blue line) and with illumination (green line).



**Figure S28.** Picture of the ESR setup under light exposition.



## Materials and instruments

All reagents and solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Oakwood Chemicals or Fisher chemicals. Gelatin was obtained from Knox<sup>®</sup>. Reduced graphene oxide<sup>1</sup>, 5,15-diethynyl-10,20-bis(5-(2-butyloctyl)thienyl)porphyrin zinc<sup>2</sup>, iodopyrene<sup>3</sup>, ethynyl pyrene<sup>4</sup>, 3,6-bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-butyloctyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione<sup>5</sup>, 3-(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-butyloctyl)-2,5-dihydro-6-(2-thienyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione<sup>6</sup>, N,N'-bis(2-ethylhexyl)-1-bromo-3,4,9,10-perylene diimide<sup>7</sup>, N,N'-bis(2-ethylhexyl)-1,7-dibromo-3,4,9,10-perylene diimide<sup>7</sup>, boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N] (extracted from the monobromination batch), boron, [2-[1-(3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)hexadecyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N]difluoro<sup>8</sup>, 2-butyloctylbromide<sup>9</sup>, 3-bromobenzil<sup>10,11</sup> were synthesized according to procedures previously reported in the literature. Toluene, diisopropylamine, triethylamine used for Sonogashira reactions were distilled 2h before use and dried respectively on sodium wire, CaH<sub>2</sub> and CaH<sub>2</sub>. The CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> used for the GNR synthesis was distilled 2h on CaH<sub>2</sub> before use.

The <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and COSY NMR spectra were performed on either a Bruker Avance NEO 400 MHz NMR (actively shielded Oxford Instruments magnet) or a Bruker Avance III HD 300 MHz ultrashield NMR. ESR spectra were recorded on a Bruker Elexsys E580 X-band EPR Spectrometer. The high-resolution accurate mass spectra were acquired on a maXis 3G (ESI-QqTOF) orthogonal mass spectrometer from Bruker Daltonik (Bremen, Germany) using electrospray ionization or atmospheric pressure chemical ionization in positive ion mode. The mass spectra were recorded in the range m/z 50–1200 and the external calibration was performed using a sodium formate 0.5 mM solution. The absorption spectra were recorded on a Varian Carry 300 Bio. The fluorescence lifetimes were measured on a FLS9800 phosphorimeter using a 477 nm picosecond pulsed diode laser as an external excitation source (model DD-485L). The photon counts were recorded with a time-correlated single-photon counting (TCSPC) system on the FLS980. All emission measurements were performed on a QuantaMaster 400 phosphorimeter from Photon Technology International. A Xenon lamp was used for excitation and a NIR PMT-7-B detector was used to record emission. The instrument response was corrected in fluorescence spectra. The M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub> and the polydispersity index of the GNR precursor were obtained using standard polystyrene calibration. They were determined using a gel permeation chromatography (GPC) system from an Agilent Technologies 1260 Infinity 2017 using a 50  $\mu$ m MiniMIX-C column set. The GPC experiment was run in THF at 30 °C with a 0.4 mL.min<sup>-1</sup> flow. A 100  $\mu$ L injection of a 1 mg.mL<sup>-1</sup> GNR precursor solution was measured using viscosity and refractive index. Cyclic voltammetry experiments were performed with a PAR 273 potentiostat. Transmission and scanning electron microscopy images were respectively recorded on a H-7500 and a S-4700 from Hitachi.

## Transient absorption spectroscopy

### Set-up

The fs-transient spectra and decay profiles were acquired on a custom-built set-up using an amplified Ti:sapphire laser source (Model Solstice from Spectra Physics, 795 nm, 1kHz, 3.5 W, fwmh = 75 fs). The pump excitation wavelengths were tuned using an OPA (model 800 CF from Spectra Physics). The white light continuum was generated inside a sapphire window and



was spitted into a probe and a reference beam. Both signals were measured by a custom-made dual line CCD camera (S7030, Spectronic Devices). The delay line permitted one to probe up to 8 ns with an accuracy of  $\sim 4$  fs. Both pump ( $\sim 250$   $\mu\text{m}$ ) and probe ( $\sim 70$ -110  $\mu\text{m}$ ) beams were focused non-collinearly on the sample. All recorded full transient 3D absorption spectra are deconvoluted by global analysis using Glotaran.<sup>12</sup> The instrument response function (IRF) and the temporal dispersion of the probe are deconvoluted to converge to the actual 3D image of the original experimental data. The regression made during global analysis follows equation 4.

$$\text{TA}(\lambda, t) = T A(\lambda, t) = \text{DAS}_1(\lambda) e^{\frac{-t}{\tau_1(t)}} + \dots + \text{DAS}_n(\lambda) e^{\frac{-t}{\tau_n(t)}} \quad (4)$$

Where decays associated spectra ( $\text{DAS}_i(\lambda)$ ) which are the spectra lineshape associated with a specific lifetimes  $i$  ( $\tau_i$ ). 2 and 3  $\text{DAS}_i(\lambda)$  were found best to report RGO CT states TA spectra while 4  $\text{DAS}_i(\lambda)$  were more appropriate to report the GNR CT States TA spectra.

### Preparation of solid-state gelatin films of probes adsorbed on RGO

The supramolecular complexes of RGO and probes were stabilized in the solid-state by forming film made of gelatin. Typically, to a solution of probe ( $A = 0.1$  at the maximum intensity of the  $S_0 \rightarrow S_1$  CT band, path length = 1 cm) in THF (2100  $\mu\text{L}$ ) was added an RGO dispersion in water ( $\approx$  typically 2000  $\mu\text{L}$ ) until the full formation of the CT species. This was achieved by monitoring the CT state band formation by absorption spectroscopy. The water content was adjusted to a total water amount of 7000  $\mu\text{L}$  and a maximum of THF was removed under reduced pressure. Note: Failure to remove the THF would lead to blurred films. 1 g of gelatin was added and the mixture was allowed to stir at 45°C for 30 min until the solution became translucent. The solution was drop casted with a Pasteur pipette on a piece of glass and was permitted to set for 3h. Deposition on rough substrates would also lead to blurred films. The transparent films were peeled off and exhibited a thickness of  $\approx 500$   $\mu\text{m}$  suitable for TA analysis.

### Preparation of solution samples of probes adsorbed on GNR

Solutions of concentrated probes adsorbed on GNR in  $\text{CHCl}_3$  were stable for several days. Typically, to a solution of free probe ( $A = 0.1$  at the maximum intensity of the  $S_0 \rightarrow S_1$  band, path length = 1 mm) in  $\text{CHCl}_3$  (300  $\mu\text{L}$ ) was progressively added a solution of GNR in  $\text{CHCl}_3$  ( $\approx$  typically 8-10  $\mu\text{L}$ ). The emission of the solution was monitored and GNR addition was stopped once no more emission of free probes was observed upon excitation at 500 nm. A custom-made magnetic stirrer ( $< 1$  mm thick) was added. The cell was sealed with a Teflon cork and ready for TA analysis. For each probe on GNR samples a corresponding pristine GNR sample with an identical quantity of GNR was prepared as control experiments.

## Computational method

### Ground state

All electronic calculation and structure optimizations have been carried out by DFT with the Quantum Espresso v6.3 code<sup>13,14</sup>. The PBE functional<sup>15</sup> have been used in conjunction with the pbe-n-kjpaw\_psl.UPF PAW pseudopotentials<sup>16</sup> retrieved from the Quantum Espresso pseudopotentials website (<https://www.quantum-espresso.org/>) Beforehand, GNR (308 atoms) and

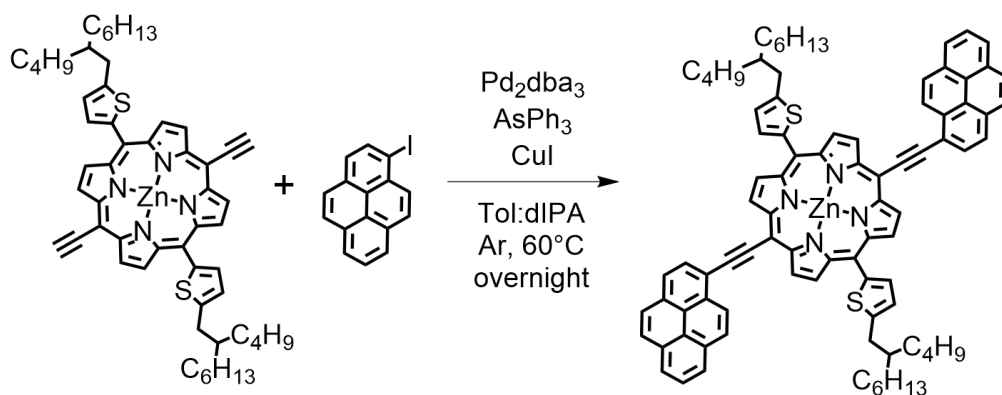
2PyrDPP (86 atoms) have been optimized separately. The complexed structure (ADS, 394 atoms) has been obtained by performing an optimization of the previous calculation together. Studies have been produced to ensure that the energy converged with respect to the size of the cell, the energy cutoff for the wavefunction (ecutwfc) and the number of k-points (K\_POINTS). The energy cutoff for the wavefunction and the kinetic energy cutoff for the charge density have been set to 40 Ry and 320 Ry respectively. The final dimensions of the 2PyrDPP and GNR system is  $55.711 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ .

## Excited state

The TD-DFT calculations were performed with the `turbo_lanczos.x` module included in the Quantum Espresso software suite<sup>18,19</sup>. The PBE functional have also been used, but because of an implementation restriction with the `pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF` Ultra soft pseudo-potentials<sup>16</sup> 500 Lanczos iterations have been performed to keep a reasonable amount of computational time even with the biggest system. Finally, the charge response has been computed at the less energetic peak in the computed absorption spectrum obtained with the `turbo_spectrum.x` executable.

## Synthesis

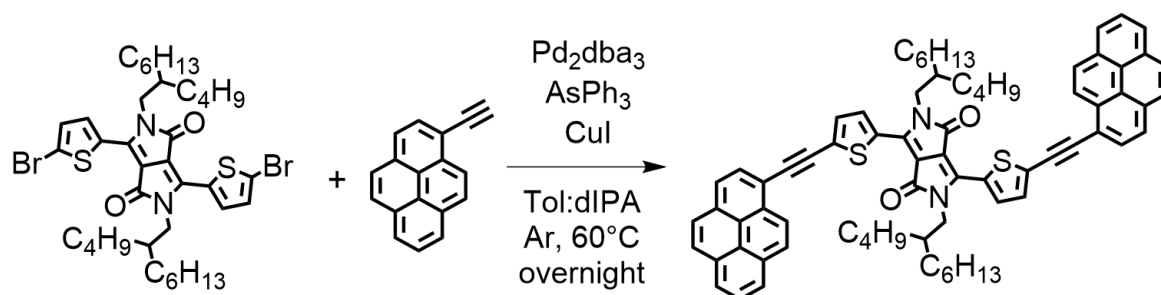
### 2PyrPOR



2PyrPOR was synthesized using a Sonogashira under Glaser-Hay free coupling conditions already reported by our group.<sup>20</sup> 5,15-Diethynyl-10,20-bis(5-(2-butyloctyl)thienyl)-porphyrin zinc (75 mg, 0.070 mmol) and iodopyrene (69.2 mg, 0.211 mmol) were dissolved in a degassed and argon protected solution of toluene (170 mL) and diisopropylamine (5.3 mL). The temperature was adjusted to 60°C and Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (12.9 mg, 0.014 mmol) and AsPh<sub>3</sub> (64.6 mg, 0.21 mmol) were directly added as solid. Briefly, a 1 mL syringe was filled with catalysts, purged three times with argon, poured in the solution, and fill in and out repeatedly until all catalysts were transferred to the solution. The solution was stirred overnight. The mixture was poured in 300 mL of MeOH and set aside for 2h. The green precipitate was filtered, washed with methanol to give 29% of 2PyrPOR (27 mg, 0.020 mmol) as a weakly soluble green solid. Several drops of pyridine were needed to fully dissolve 2PyrPOR in a reasonable amount a solvent. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  9.89 (d, 4H,  $J = 4.5 \text{ Hz}$ ), 9.22 (d, 4H,  $J = 4.5 \text{ Hz}$ ), 8.95 (d, 2H,  $J = 8.9 \text{ Hz}$ ), 8.46 (d,

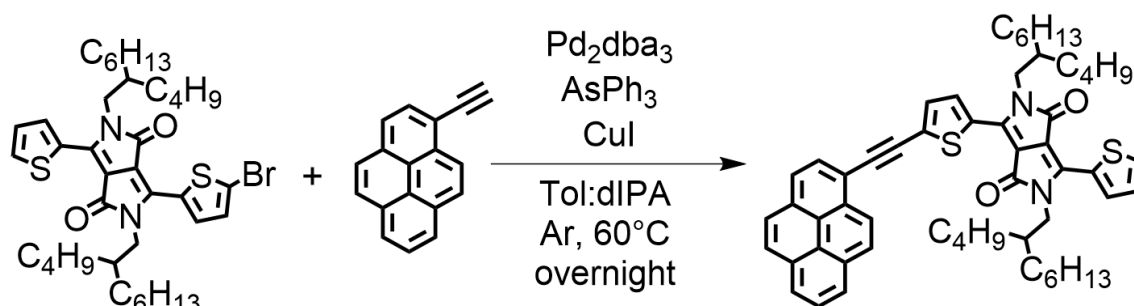
2H,  $J = 7.8$  Hz), 8.15–7.69 (m, 16H), 7.24 (d, 2H), 3.18 (d, 4H,  $J = 6.7$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  152.3, 150.9, 149.2, 147.0, 141.5, 136.1, 133.3, 132.6, 131.7, 130.9, 129.5, 128.1, 126.8, 126.0, 125.4, 124.5, 123.7, 118.7, 114.8, 102.2, 99.7, 96.1, 40.6, 35.2, 33.9, 33.6, 32.2, 30.0, 29.3, 27.0, 23.4, 23.0, 14.5, 14.4, 1.2;

## 2PyrDPP



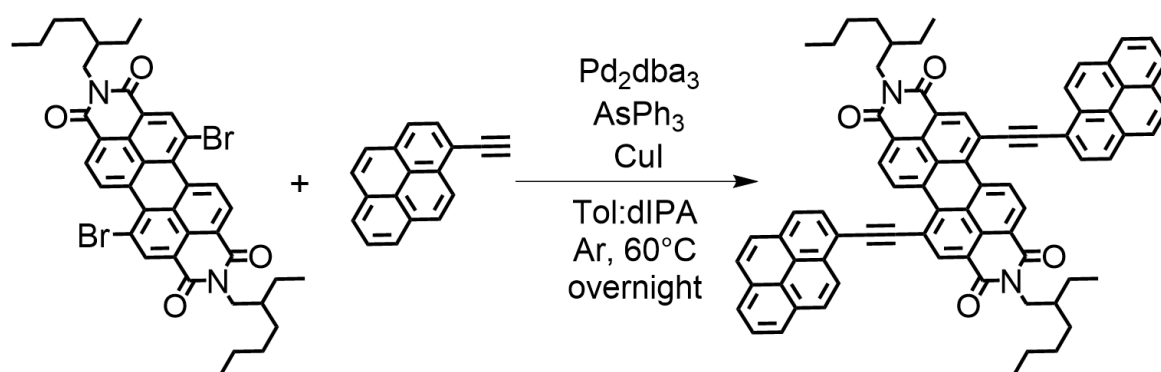
2PyrDPP was synthesized using a Sonogashira under Glaser-Hay free coupling conditions already reported by our group.<sup>20</sup> 3,6-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-butyl-octyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (100 mg, 0.126 mmol) and ethynyl pyrene (56.9 mg, 0.251 mmol) were dissolved in a degassed and argon protected solution of toluene (76 mL) and diisopropylamine (2.4 mL). The temperature was adjusted to 60°C and  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (23.1 mg, 0.0252 mmol) and  $\text{AsPh}_3$  (116 mg, 0.378 mmol) were directly added as solid. A 1 mL syringe was filled with catalysts, purged three times with argon, poured in the solution, and fill in and out repeatedly until all catalysts were transferred to the solution. The solution was stirred overnight. The mixture was poured in 400 mL of MeOH and set aside for 2h. The blue precipitate was filtered and washed with methanol. The product was purified by recrystallization in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) and EtOAc (50 mL) at -78°C to give 64% of 2PyrDPP (88 mg, 0.0249 mmol) as a blue solid.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  9.95 (d, 2H,  $J = 4.1$  Hz), 8.53 (d, 2H,  $J = 9.1$  Hz), 8.24–7.94 (m, 16H), 7.52 (d, 2H,  $J = 4.1$  Hz), 4.03 (d, 4H,  $J = 7.7$  Hz), 2.07–1.91 (m, 2H), 1.50–1.13 (m, 32H), 0.98–0.74 (m, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  161.6, 139.5, 135.9, 133.1, 132.0, 131.9, 131.3, 131.1, 130.8, 129.6, 129.0, 128.8, 127.3, 126.5, 126.0, 124.7, 124.3, 116.7, 109.0, 97.6, 88.2, 53.6, 46.6, 38.0, 32.0, 31.4, 31.1, 29.9, 28.7, 26.4, 23.3, 22.8, 14.3; HRMS (APCI+)  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calcd for  $\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ , 1084.5030; found, 1084.5053.

## 1PyrDPP



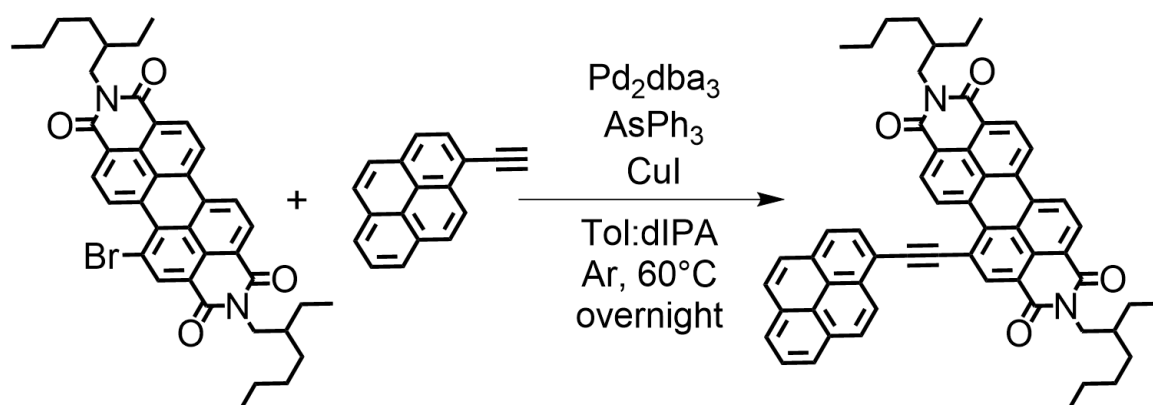
1PyrDPP was synthesized using a Sonogashira under Glaser-Hay free coupling conditions already reported by our group.<sup>20</sup> 3-(5-Bromo-2-thienyl)-2,5-bis(2-butyloctyl)-2,5-dihydro-6-(2-thienyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (71 mg, 0.099 mmol) and ethynyl pyrene (45 mg, 0.19 mmol) were dissolved in a degassed and argon protected solution of toluene (240 mL) and diisopropylamine (7.4 mL). The temperature was adjusted to 60°C and Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (18.2 mg, 0.019 mmol) and AsPh<sub>3</sub> (91 mg, 0.29 mmol) were directly added as solid. A 1 mL syringe was filled with catalysts, purged three times with argon, poured in the solution, and fill in and out repeatedly until all catalysts were transferred to the solution. The solution was stirred overnight. The mixture was washed with water (3 x 100 mL), extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL), dried on MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica column chromatography (from 50 to 55% of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Hexanes) to yield 72% (62 mg, 0.072 mmol) of 1PyrDPP as a blue solid (purple in solution). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  8.95-8.88 (m, 2H), 8.59 (d, 1H, *J* = 9.1 Hz), 8.29-7.99 (m, 8H), 7.64 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz), 7.54 (d, 1H, *J* = 4.1 Hz), 7.31-7.26 (m, 1H), 4.04 (d, 4H, *J* = 9.1 Hz), 2.12-1.81 (m, 2H), 1.45-1.11 (m, 32H), 0.94-0.76 (m, 12H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  161.8, 140.8, 139.5, 135.6, 135.5, 133.0, 132.1, 132.0, 131.4, 131.2, 130.9, 130.0, 129.7, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 127.4, 126.6, 126.1, 125.4, 124.8, 124.6, 124.4, 116.8, 108.9, 108.3, 97.3, 88.1, 46.6, 38.0, 37.9, 32.0, 31.9, 31.4, 31.1, 29.9, 29.8, 28.7, 28.6, 26.4, 26.4, 23.2, 22.8, 14.2, 14.2; HRMS (ESI+) *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> calcd for C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 883.4301; found, 883.4309.

## 2PyrPBI



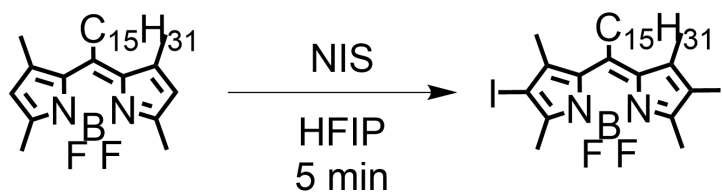
2PyrPBI was synthesized using a Sonogashira under Glaser-Hay free coupling conditions already reported by our group.<sup>20</sup> N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,7-dibromo-3,4,9,10-perylene diimide (35 mg, 0.0452 mmol) and ethynyl pyrene (31 mg, 0.136 mmol) were dissolved in a degassed, and argon protected solution of toluene (110 mL) and diisopropylamine (3.4 mL). The temperature was adjusted to 60°C and Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (8.3 mg, 0.0090 mmol) and AsPh<sub>3</sub> (42 mg, 0.136 mmol) were directly added as solid. A 1 mL syringe was filled with catalysts, purged three times with argon, poured in the solution, and fill in and out repeatedly until all catalysts were transferred to the solution. The solution was stirred overnight. The mixture was poured in 300 mL of MeOH and set aside for 2h. The blue precipitate was filtered, washed with methanol to give 55% of 2PyrPBI (27 mg, 0.025 mmol) as a strongly aggregating blue solid soluble in hot chloroform. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  9.91 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 8.62 (s, 2H), 8.45 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 8.18 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.91-7.4 (m, 16H), 4.26 (m, 4H); HRMS (APCI+) *m/z*: [M]<sup>+</sup> calcd for C<sub>76</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1062.4391; found, 1062.4412.

## 1PyrPBI



1PyrPBI was synthesized using a Sonogashira under Glaser-Hay free coupling conditions already reported by our group.<sup>20</sup> N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1-bromo-3,4,9,10-perylene diimide (50 mg, 0.0721 mmol) and ethynyl pyrene (33 mg, 0.144 mmol) were dissolved in a degassed, and argon protected solution of toluene (175 mL) and diisopropylamine (5.4 mL). The temperature was adjusted to 60°C and Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> (13 mg, 0.0144 mmol) and AsPh<sub>3</sub> (42 mg, 0.216 mmol) were directly added as solid. A 1 mL syringe was filled with catalysts, purged three times with argon, poured in the solution, and fill in and out repeatedly until all catalysts were transferred to the solution. The solution was stirred overnight. The mixture was poured in 500 mL of MeOH and set aside for 2h. The purple precipitate was filtered, washed with methanol to give 92% of 1PyrPBI (56 mg, 0.067 mmol) as a purple solid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  9.05 (d, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.83 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz), 7.56 (t, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.68-7.28 (m, 3H), 7.24-7.12 (m, 2H), 7.05 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 6.97 (d, 1H,  $J = 7.2$  Hz), 6.88 (t, 2H,  $J = 7.1$  Hz), 6.75 (t, 2H,  $J = 8.9$  Hz), 6.61 (d, 1H,  $J = 8.9$  Hz), 3.93-3.30 (m, 4H), 1.80-1.58 (m, 2H), 1.40-1.10 (m, 16H), 1.04-0.71 (m, 12H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 76 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  162.8, 162.0, 137.3, 132.8, 131.0, 129.2, 128.4, 125.4, 123.6, 122.3, 120.7, 100.7, 97.2, 44.0, 38.0, 30.9, 28.7, 24.1, 23.3, 14.3, 10.7. HRMS (APCI+)  $m/z$ : [M]<sup>+</sup> calcd for C<sub>58</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 838.3765; found, 838.3788.

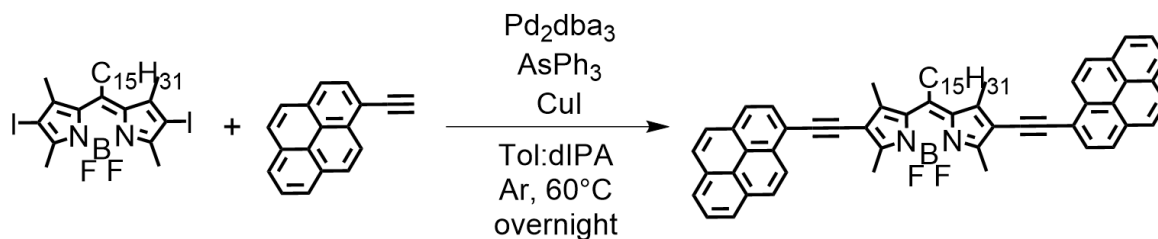
## Boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N]



Boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)pentadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N] was prepared adapting a literature procedure of a hexa-fluoropropanol assisted iodation of BODIPYs.<sup>21</sup> It was synthesized from boron, [2-[1-(3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)hexadecyl]-3,5-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N]difluoro (100 mg, 0.22 mmol) in 83% yield

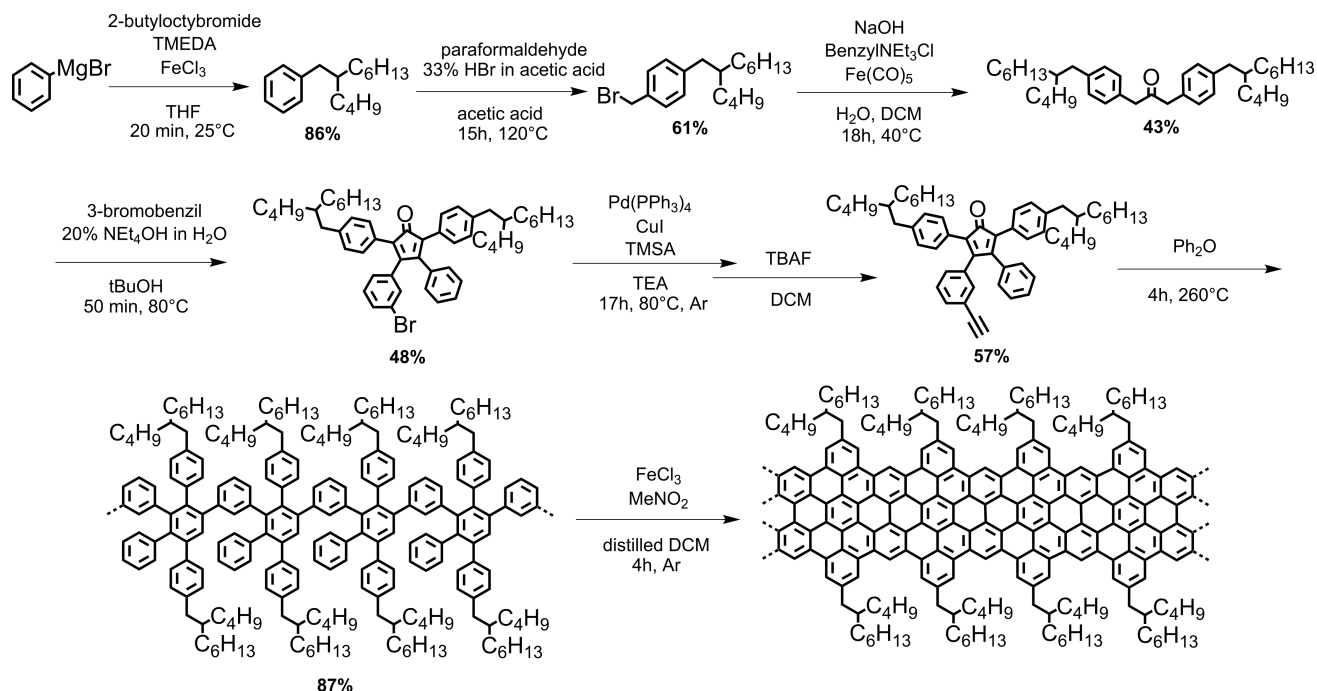
(130 mg, 0.183 mmol) as a bright orange solid.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  3.02-2.88 (m, 2H), 2.61 (s, 6H), 2.46 (s, 6H), 1.66-1.53 (m, 2H), 1.53-1.40 (m, 2H), 1.39-1.11 (m, 22H), 0.88 (t, 2H,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  155.3, 146.6, 142.4, 131.5, 86.5, 53.6, 32.1, 31.8, 30.4, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 22.8, 19.1, 19.0, 16.3, 16.2, 16.2, 14.3; HRMS (ESI+)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{Na}$ , 733.1474; found, 733.1472.

## 2PyrBPY

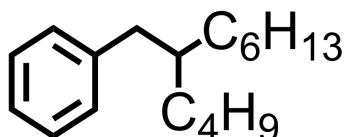


2PyrBPY was synthesized using a Sonogashira under Glaser-Hay free coupling conditions already reported by our group.<sup>20</sup> Boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa\text{N}$ )hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolo- $\kappa\text{N}$ ] (84 mg, 0.118 mmol) and ethynyl pyrene (64 mg, 0.281 mmol) were dissolved in a degassed, and argon protected solution of toluene (287 mL) and diisopropylamine (8.9 mL). The temperature was adjusted to  $60^\circ\text{C}$  and  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (22 mg, 0.0237 mmol) and  $\text{AsPh}_3$  (109 mg, 0.355 mmol) were directly added as solid. A 1 mL syringe was filled with catalysts, purged three times with argon, poured in the solution, and fill in and out repeatedly until all catalysts were transferred to the solution. The solution was stirred overnight. The mixture was washed with water ( $3 \times 100$  mL), extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 100$  mL), dried on  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica column chromatography (8% of EtOAc in Hexane) followed by an overnight hot methanol washing step using a Soxhlet apparatus to yield 16% (17 mg, 0.019 mmol) of 2PyrBPY as a blue solid.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  8.62 (d, 2H,  $J = 9.1$  Hz), 8.28-7.99 (m, 16H), 3.09-2.96 (m, 2H), 2.91 (s, 6H), 2.72 (s, 6H), 1.78-1.63 (m, 2H), 1.70-1.48 (m, 24H), 1.02-0.77 (m, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  131.5, 131.4, 131.2, 131.2, 129.58, 128.6, 128.2, 127.4, 126.4, 125.7, 125.5, 124.7, 124.5, 118.2, 96.1, 87.9, 32.1, 32.0, 29.9, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 22.8, 15.6, 14.3, 14.1. HRMS (ESI+)  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calcd for  $\text{C}_{64}\text{H}_{61}\text{BF}_2\text{N}_2$ , 906.4901; found, 906.4903.

# Synthesis of GNR

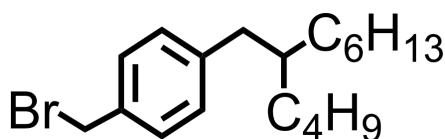


## 2-Butyloctylbenzene



2-Butyloctylbenzene was synthesized from an adapted literature procedure of an iron catalyzed Grignard coupling method<sup>22</sup> and was synthesized from 2-butyloctyl bromide (49.8 g, 200 mmol) in 86% yields (42.8 g, 174 mmol) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\sigma_H$  7.41-7.11 (m, 5H), 2.60 (d, 2H,  $J = 7.0$  Hz), 1.82-1.55 (m, 1H), 1.55-1.12 (m, 16H), 0.95 (t, 6H,  $J = 5.9$  Hz); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz);  $\sigma_C$  142.0, 129.3, 128.2, 125.6, 40.7, 39.8, 33.3, 33.0, 32.1, 29.8, 29.0, 26.7, 23.2, 22.8, 14.3, 14.3; HRMS (APCI+)  $m/z$ :  $[M]^+$  calcd for C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>, 246.2342; found, 246.2348.

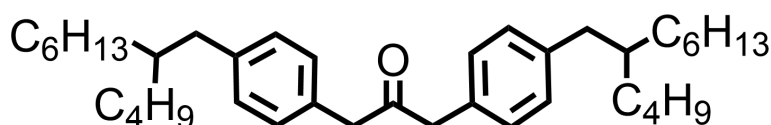
## 1-(Bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene



1-(Bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene was prepared using an adapted procedure from the literature<sup>23</sup> and was synthesized from 2-butyloctylbenzene (20 g, 82.1 mmol) in 61% yield (17 g,

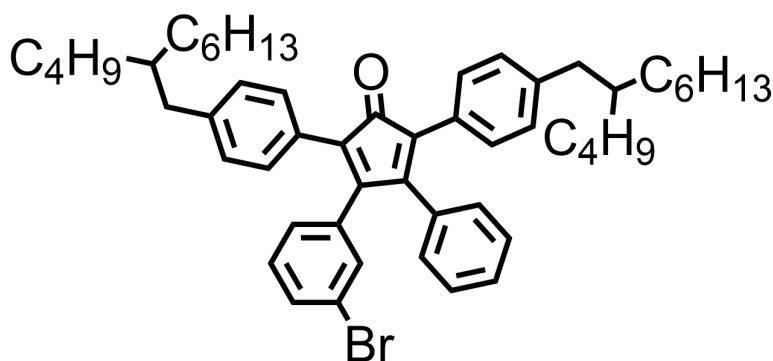
50 mmol) as a colorless oil. Both the main product (85%) and a geometric isomer (15%) were present and failed to separate. The mixture was used as such in the next step of the synthesis.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  7.35 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.17 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 4.54 (s, 2H), 2.58 (d, 2H,  $J = 7.0$  Hz), 1.78-1.58 (m, 1H), 1.50-1.20 (m, 16H), 1.03-0.82 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  142.6, 135.0, 129.7, 129.0, 40.4, 39.7, 34.0, 33.3, 33.0, 32.0, 29.8, 28.9, 26.7, 23.18, 22.8, 14.3, 14.3; HRMS (ESI+)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Na}$ , 361.1501; found, 361.1504.

### 1,3-Bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one



1,3-Bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one was prepared using an adapted procedure from the literature.<sup>23</sup> It was synthesized from 1-(bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene (7.0 g, 19.3 mmol) in 43% yield (2.47 g, 4.17 mmol) as a white oily solid. Both the main product (89%) and a geometric isomer (11%) were present and failed to separate. The mixture was used as such in the next step of the synthesis.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  7.21-6.89 (m, 8H), 3.68 (s, 4H), 2.52 (d, 4H,  $J = 7.0$  Hz), 1.82-1.41 (m, 2H), 1.38-1.11 (m, 32H), 0.89 (t, 12H,  $J = 6.5$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  206.4, 140.8, 131.3, 129.6, 129.3, 129.3, 48.8, 40.3, 39.7, 33.3, 33.0, 32.1, 29.8, 28.9, 26.7, 23.2, 22.8, 14.3, 14.3; HRMS (ESI+)  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{NaO}$ , 569.4692; found, 569.4694.

### 3-(3-Bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone

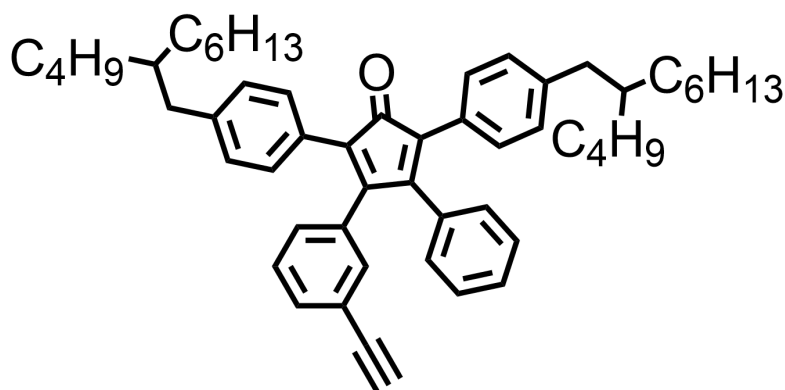


3-(3-Bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone was prepared using an adapted procedure from the literature.<sup>23</sup> It was synthesized from 1,3-bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one (1.32 g, 4.55 mmol) and 3-bromobenzil (2.48 g, 4.53 mmol) in 48% yield (1.75 g, 2.19 mmol) as a purple viscous oil. The undesired isomers were removed at this step of the reaction by the already reported purification method.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\sigma_{\text{H}}$  7.51-6.80 (m, 17H), 2.52 (t, 4H,  $J = 7.2$  Hz), 1.74-1.58 (m, 2H), 1.50-1.14 (m, 32H), 0.92 (t, 12H,  $J = 6.9$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 76 MHz)  $\sigma_{\text{C}}$  200.7, 153.7, 152.0, 141.9, 141.6, 135.7, 133.3, 132.4, 131.4, 129.9, 129.6, 129.4, 129.2, 129.1, 128.7, 128.2, 128.1, 127.9, 127.6, 126.0,



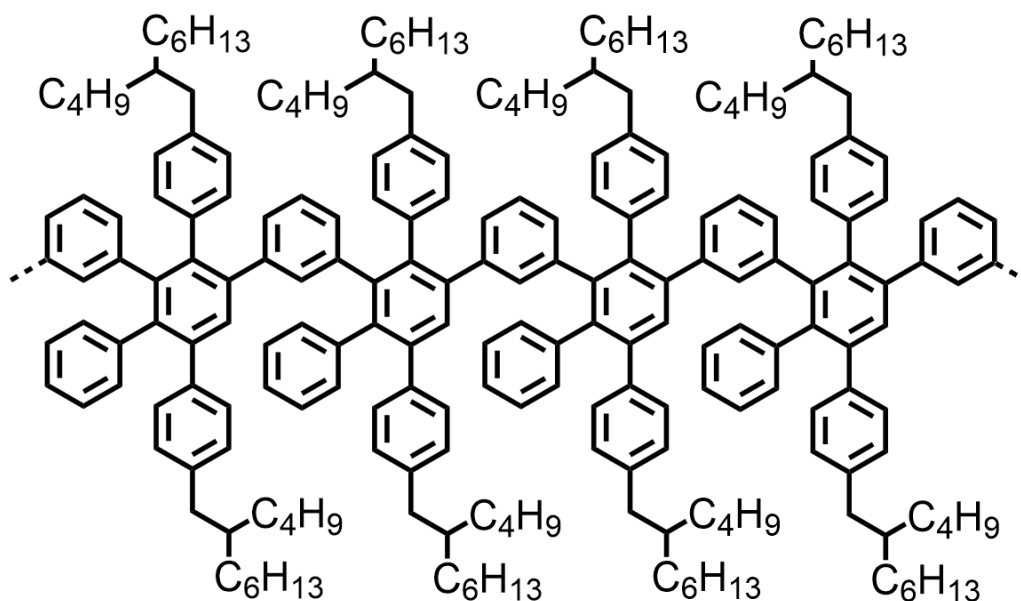
125.2, 122.1, 40.6, 39.7, 39.7, 33.4, 33.4, 33.0, 33.0, 32.1, 32.0, 29.8, 29.8, 29.0, 26.7, 23.2, 23.1, 22.8, 14.3; HRMS (ESI+)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  calcd for  $C_{53}H_{67}BrNaO$ , 823.4260; found, 823.4266.

**3-(3-Ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone**



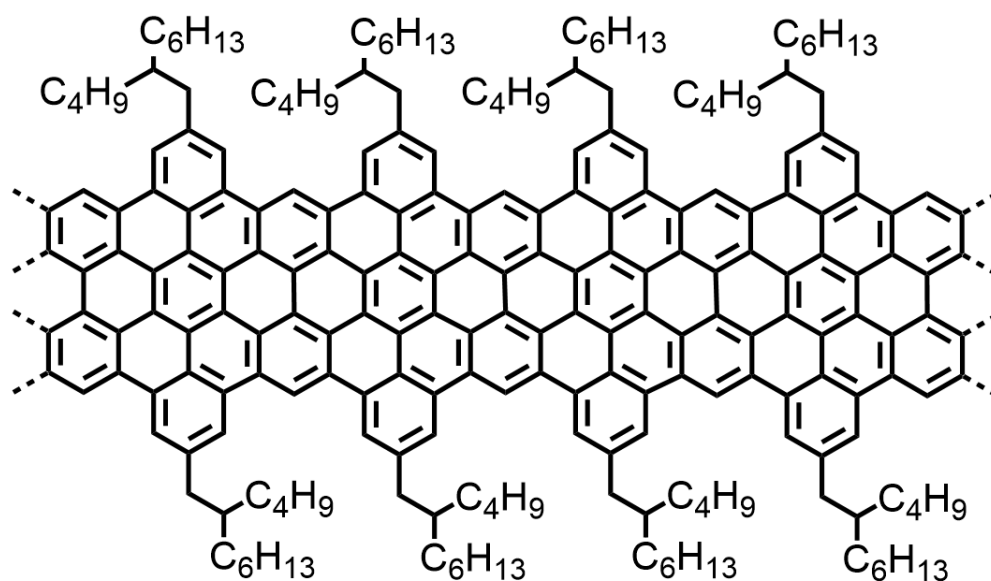
3-(3-Ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone was prepared using an adapted procedure from the literature.<sup>23</sup> It was synthesized from 3-(3-bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone (1.14 g, 1.43 mmol) in 57% yield (610 mg, 0.82 mmol) as a purple viscous oil.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\sigma_H$  7.46-6.75 (m, 17H), 2.96 (s, 1H), 2.59-2.34 (m, 4H), 1.73-1.54 (m, 2H), 1.41-1.0 (m, 32H), 1.0-0.63 (m, 12H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 76 MHz)  $\sigma_C$  201.0, 153.8, 152.7, 141.8, 141.6, 134.0, 133.3, 132.9, 132.1, 129.9, 129.4, 129.2, 129.1, 128.6, 128.2, 128.0, 127.7, 125.8, 125.2, 122.1, 83.1, 40.6, 39.7, 33.4, 33.0, 33.0, 32.1, 29.8, 29.0, 26.7, 23.2, 22.8, 14.3; HRMS (ESI+)  $m/z$ :  $[M+Na]^+$  calcd for  $C_{55}H_{68}NaO$ , 767.5162; found, 767.5152.

**GNR precursor**

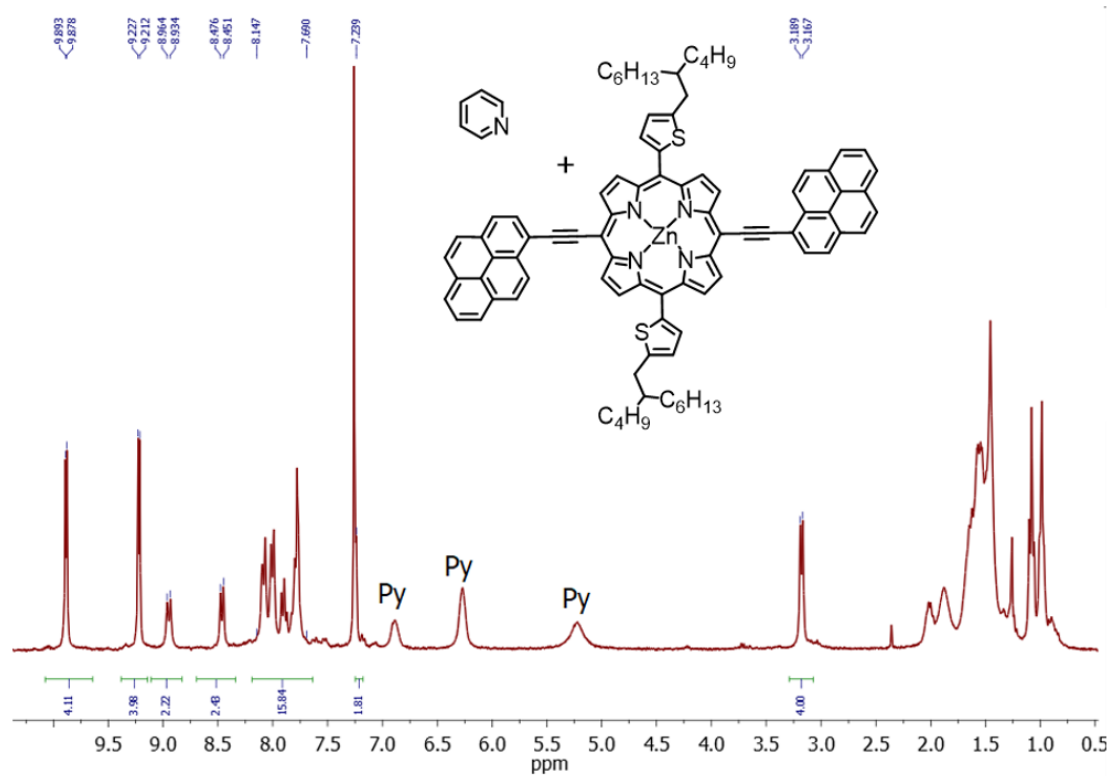


GNR precursor was prepared using an adapted procedure of a Diels-Alder polymerization in Ph<sub>2</sub>O solution from the literature.<sup>11</sup> It was synthesized from 3-(3-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyl-octyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone (48 mg, 0.065 mmol). The crude polymer was purified by a 24h hot MeOH washing with a Soxhlet apparatus (instead of purification by a preparative SEC system as used in the original work) giving GNR precursor in 87% yield (0.057 mmol, 41 mg) as a white solid. GPC (polystyrene calibration)  $M_n$ : 24.8 kg mol<sup>-1</sup>,  $M_w$ : 49.7 kg.mol<sup>-1</sup>, PDI: 2.0; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\sigma_H$  7.13-6.21 (br m, 18H), 2.66-2.14 (br d, 4H), 1.67-1.39 (m, 2H), 1.32-0.97 (m, 32H), 0.92-0.60 (br s, 12H).

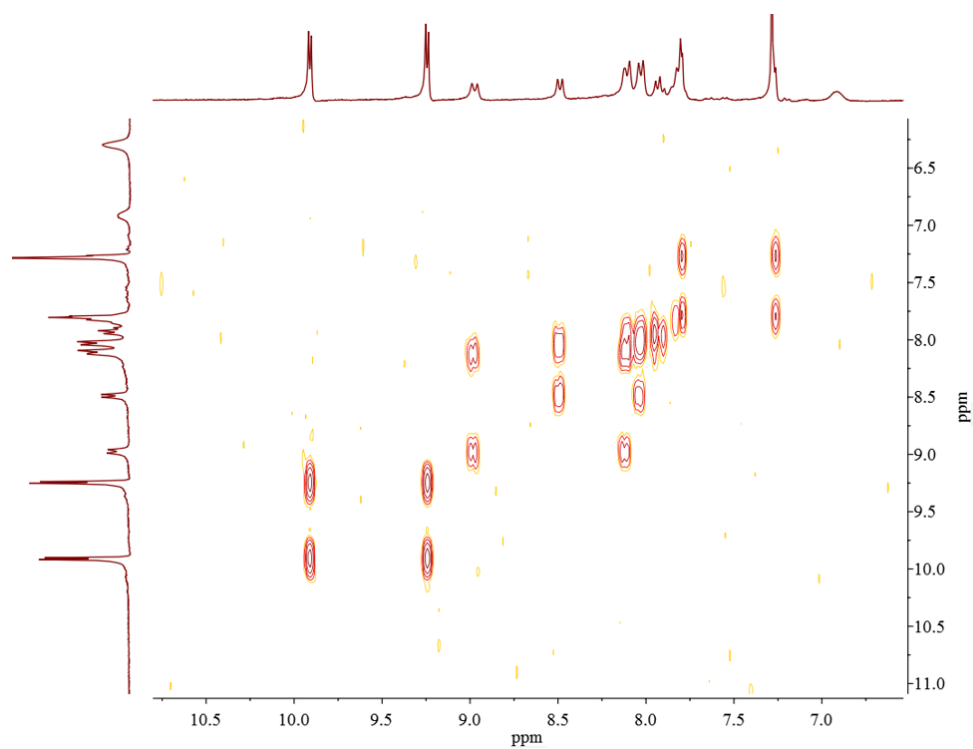
## GNR



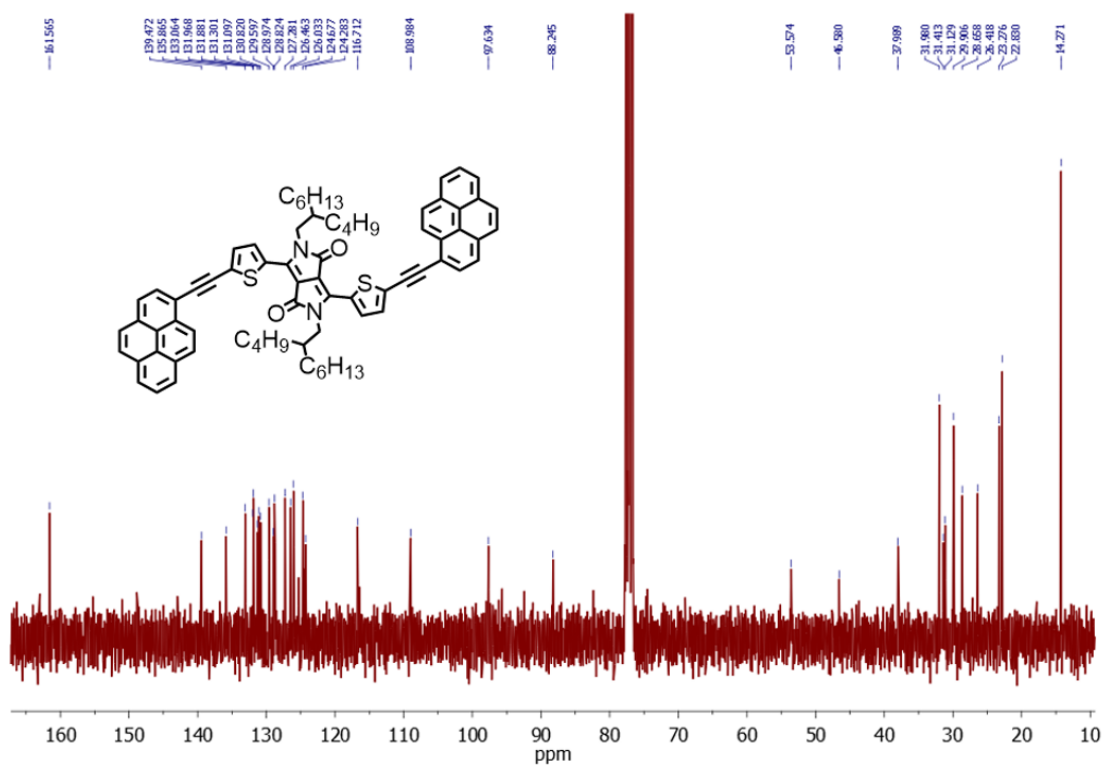
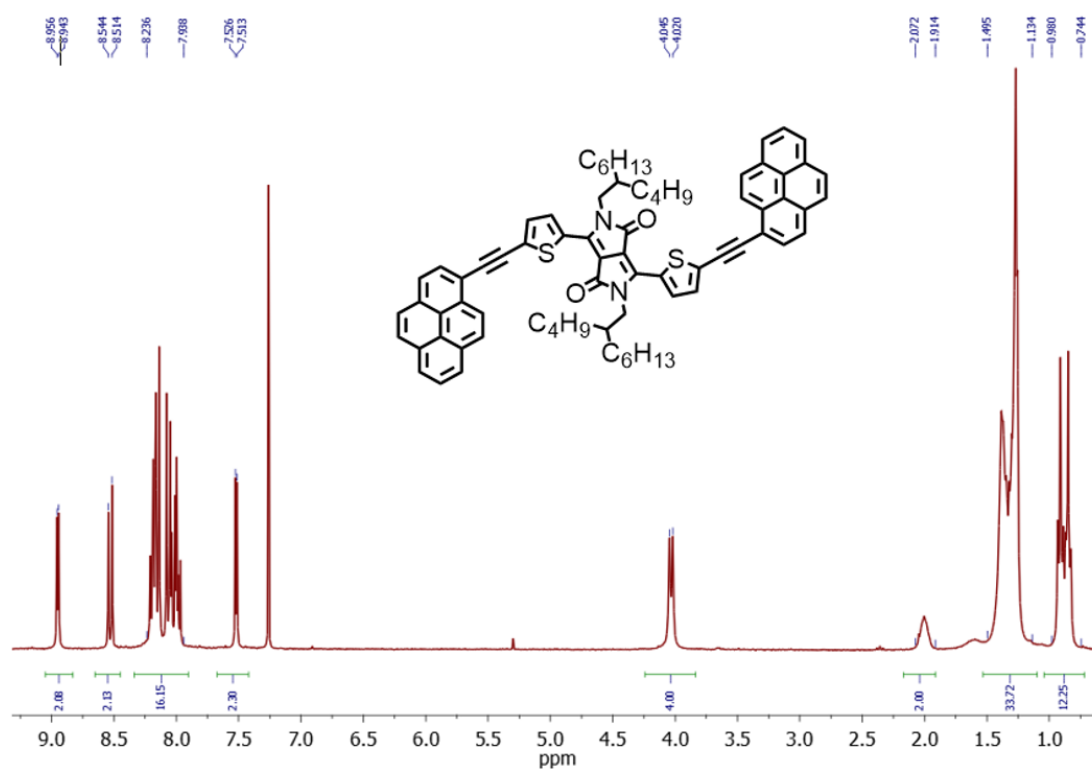
The GNR was prepared according to a modified procedure from the literature<sup>11</sup>. A solution of GNR precursor (41 mg, 0.057 mmol) in distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (215 mL) was degassed by argon bubbling for 10 min. Iron(III) chloride (790 mg, 4.87 mmol) in nitromethane (13 mL) was added to the reaction mixture. The solution was stirred for 4h at room temperature. The reaction was monitored by UV-vis spectroscopy and stirred another hour once the main absorption band at  $\sim$  580 nm no longer shifts. The reaction was quenched by MeOH (400 mL). The red precipitate was filtered with wool, washed generously with MeOH and recovered with CHCl<sub>3</sub>. A particular attention was paid to prevent any irreversible drying of the red solid during all the filtration processes. The GNR polymer was stored several months as a deep red GNR solution in CHCl<sub>3</sub>.

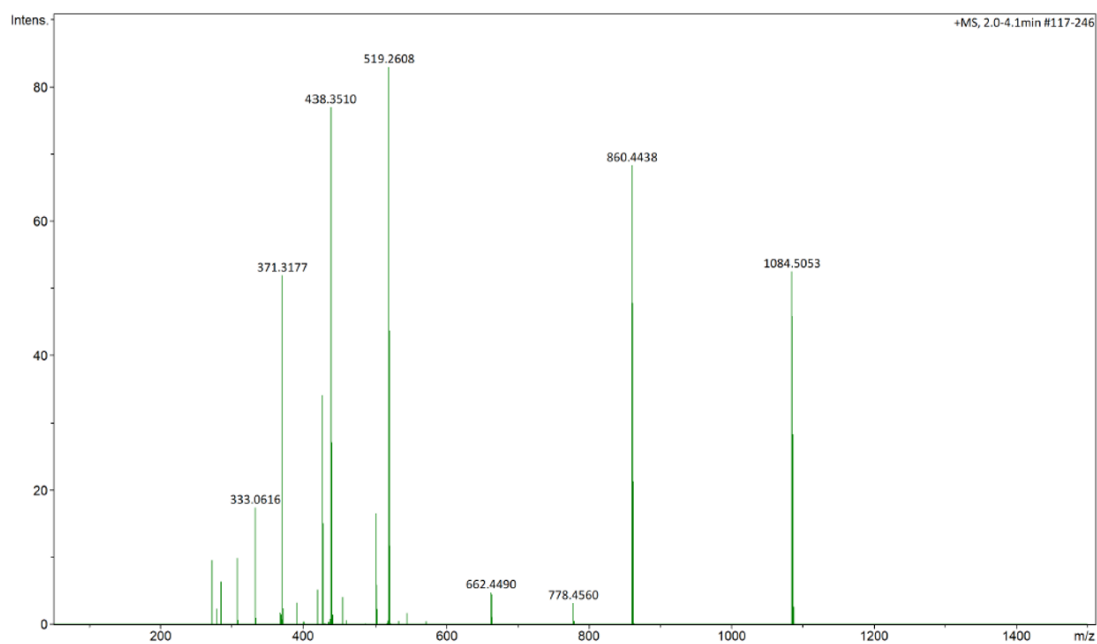


**Figure S29.** 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2PyrPOR in  $\text{CDCl}_3$

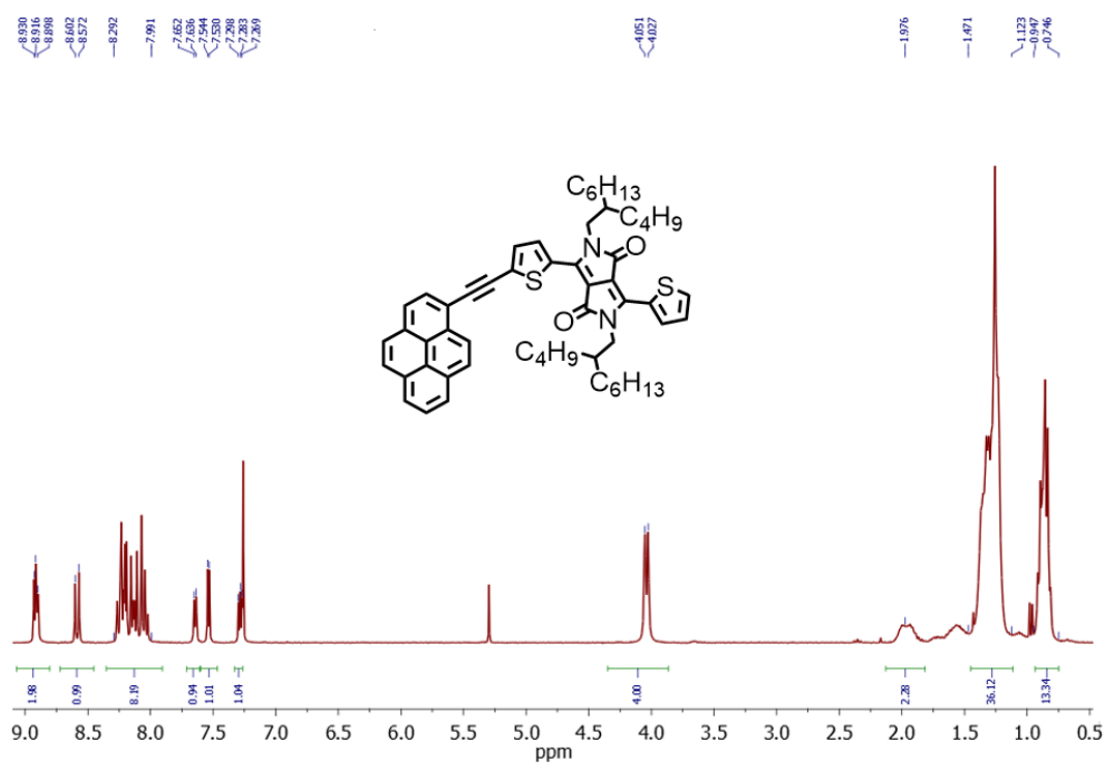


**Figure S30.** 300 MHz COSY NMR spectrum of 2PyrPOR in  $\text{CDCl}_3$

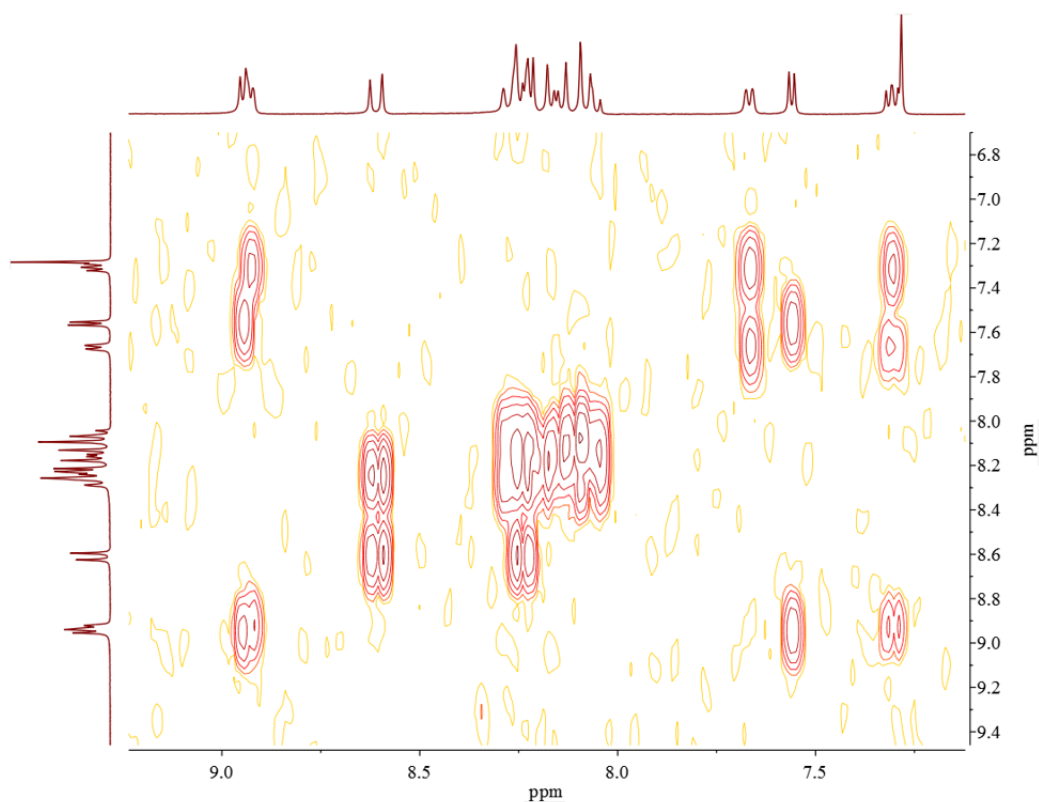




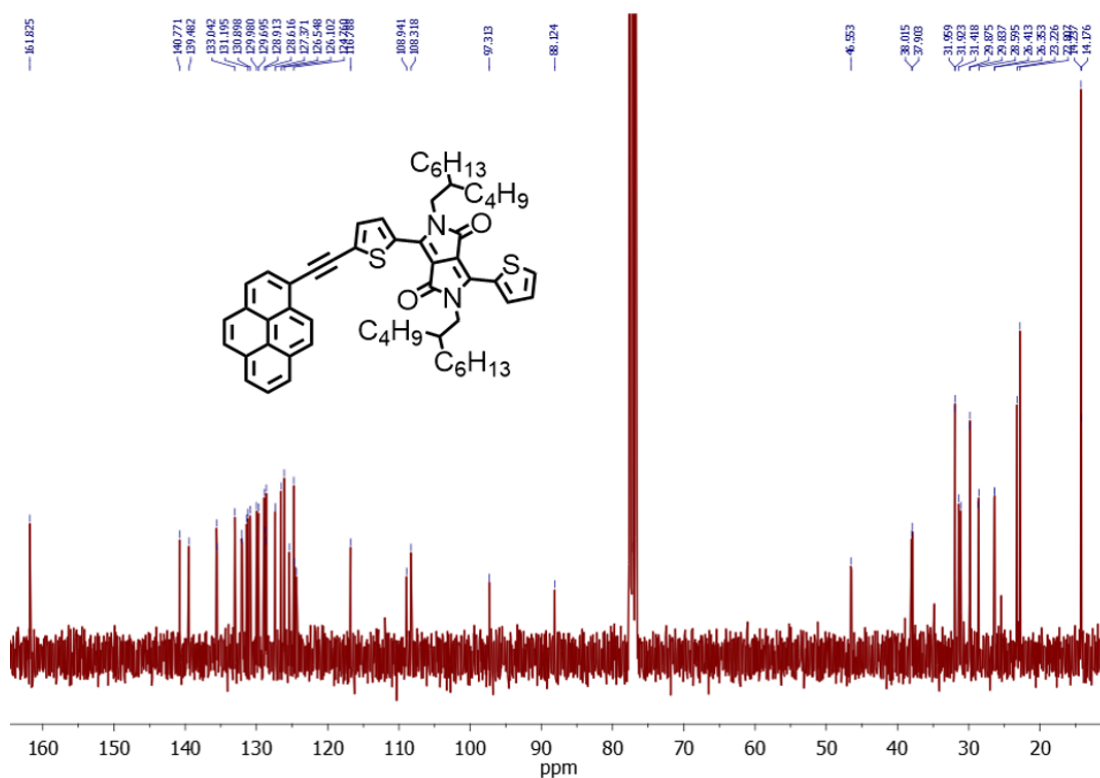
**Figure S33.** High resolution mass spectrum (APCI+) of 2PyrDPP



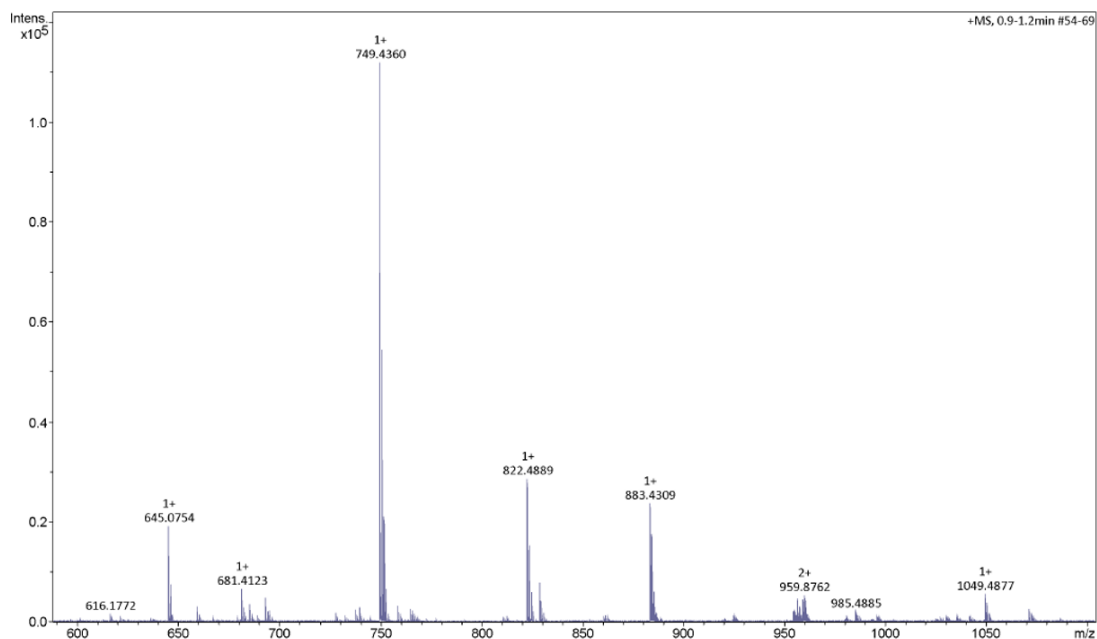
**Figure S34.** 300 MHz <sup>1</sup>H NMR spectrum of 1PyrDPP in CDCl<sub>3</sub>



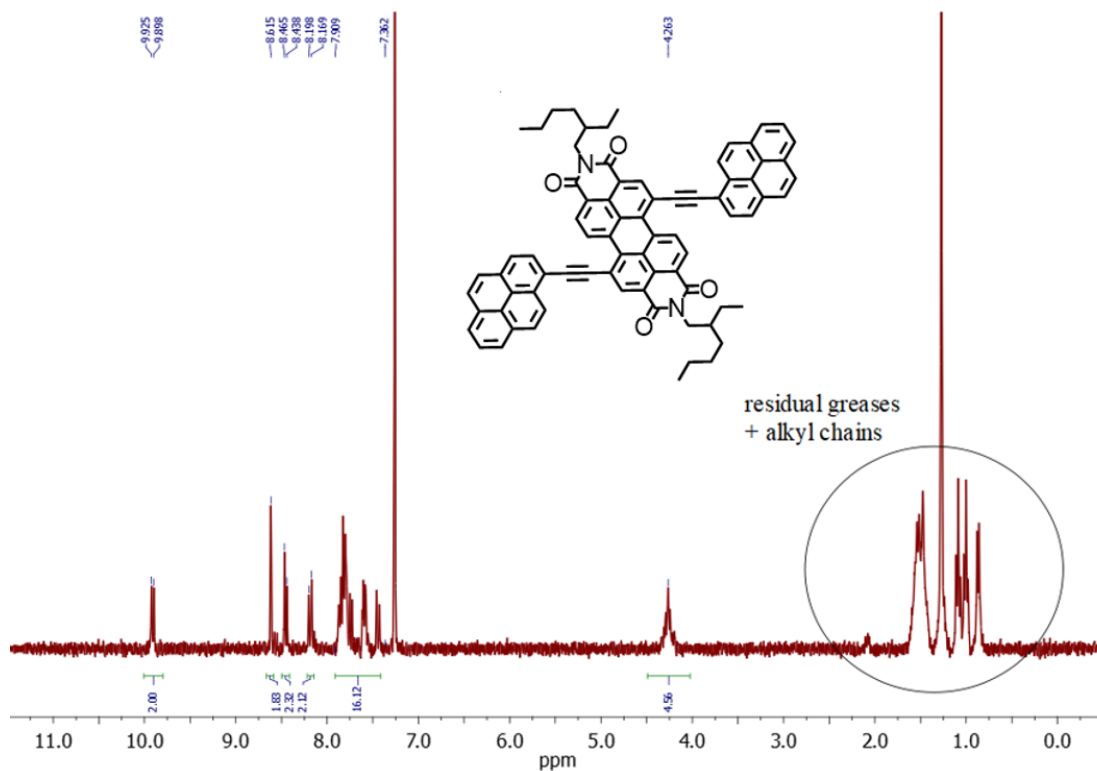
**Figure S35.** 300 MHz COSY NMR spectrum of 1PyrDPP in  $\text{CDCl}_3$



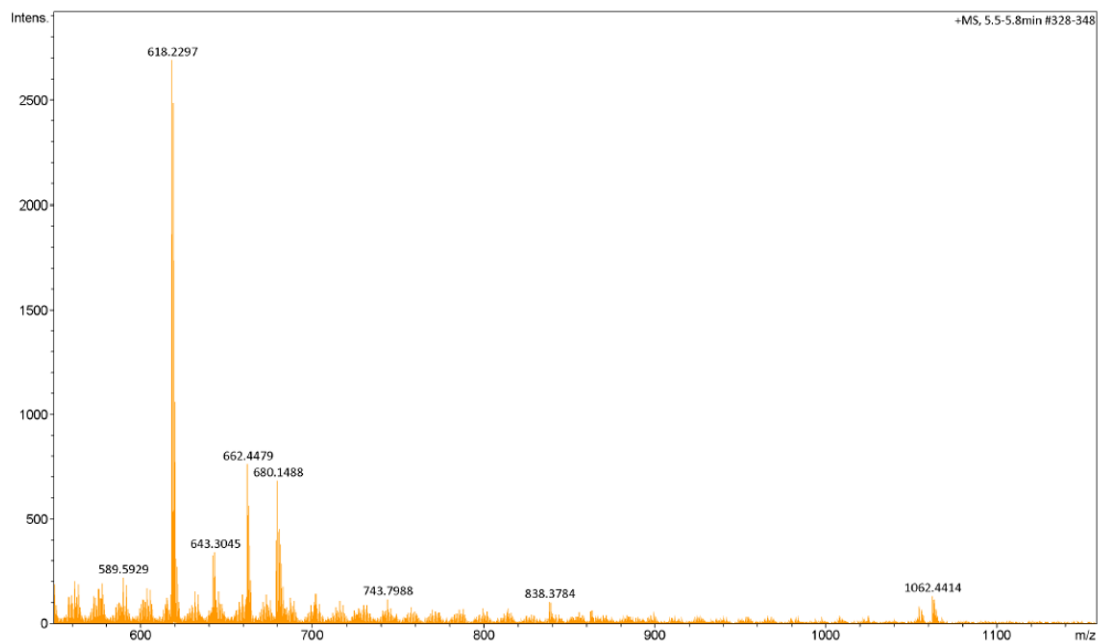
**Figure S36.** 400 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1PyrDPP in  $\text{CDCl}_3$



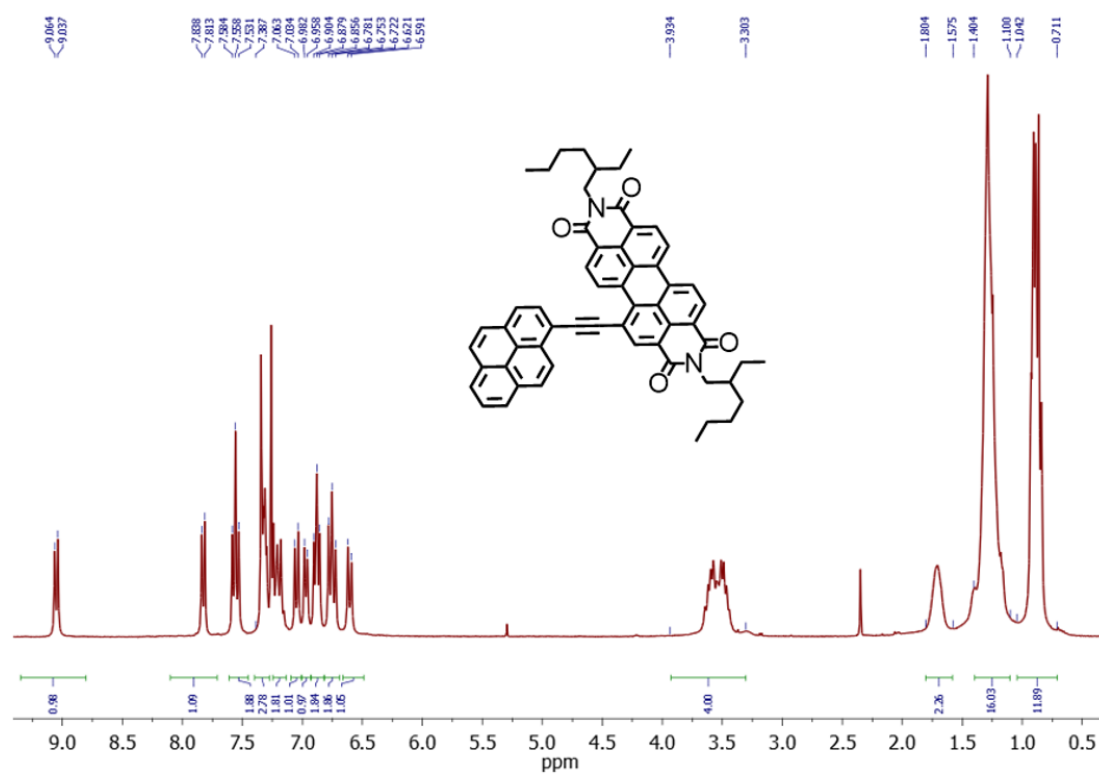
**Figure S37.** High resolution mass spectrum (ESI+) of 1PrDPP



**Figure S38.** 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2PyrPBI in  $\text{CDCl}_3$  (*note: the recrystallisation of 2PyrPBI inside the NMR tube decreases 2PyrPBI signal and overexpresses the residual greases relatively to the 2PyrPBI signal*)

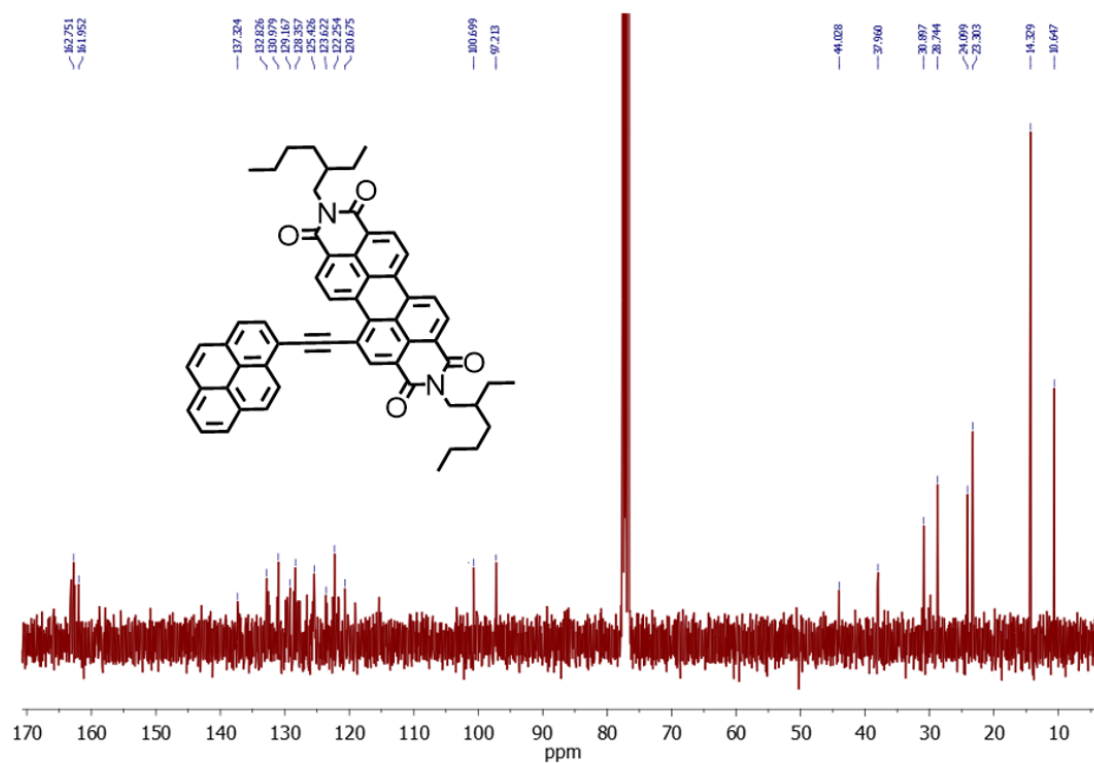


**Figure S39.** High resolution mass spectrum (APCI+) of 2PyrPBI

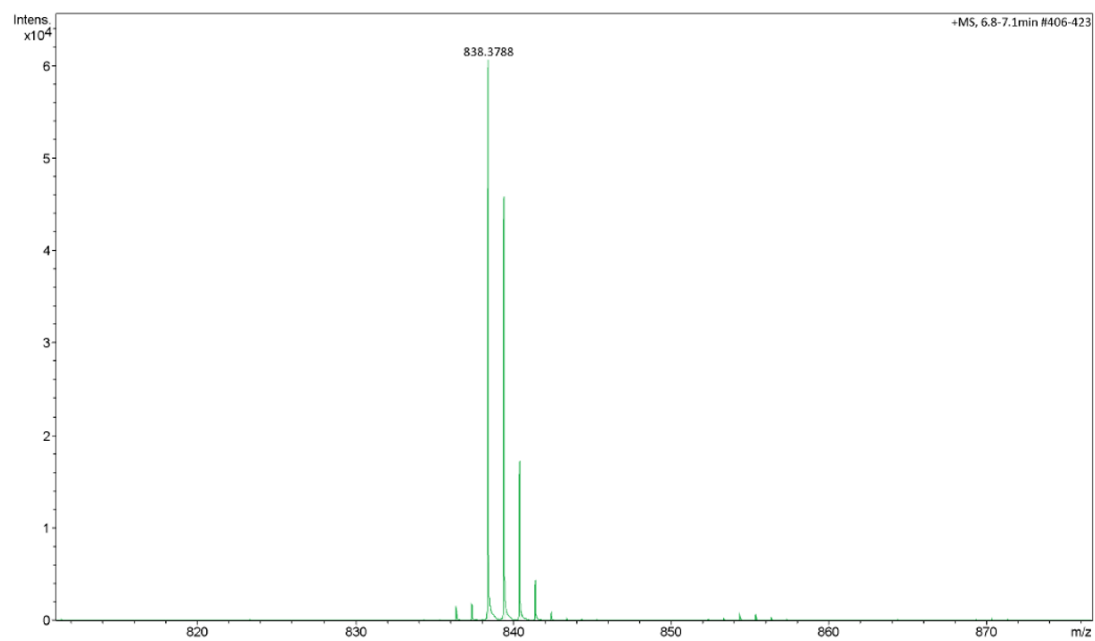


**Figure S40.** 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1PyrPBI in  $\text{CDCl}_3$

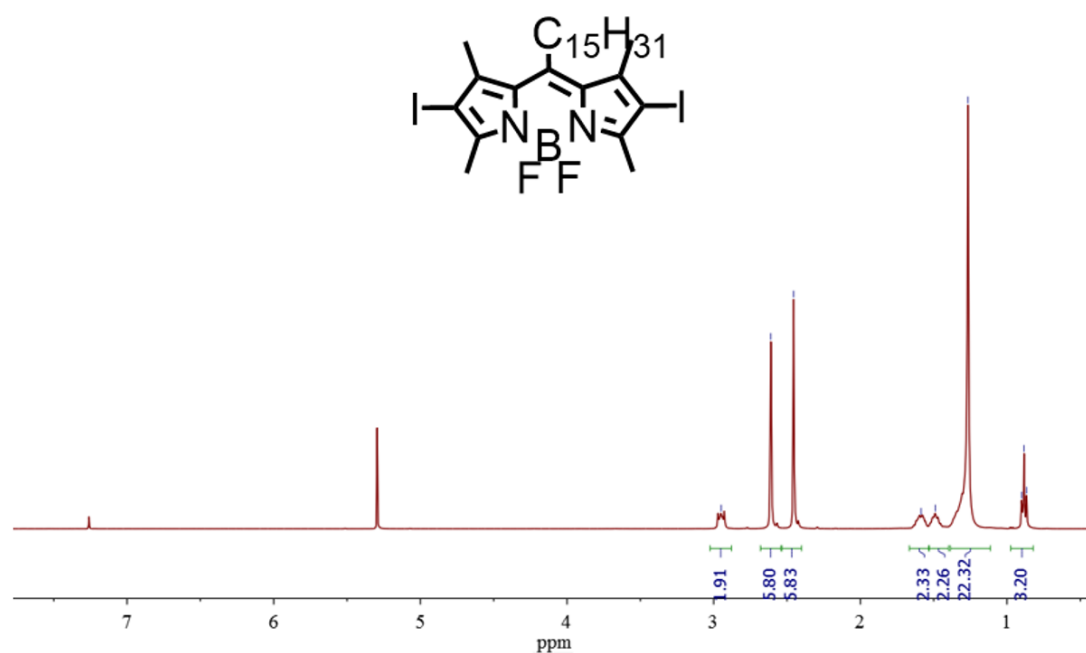




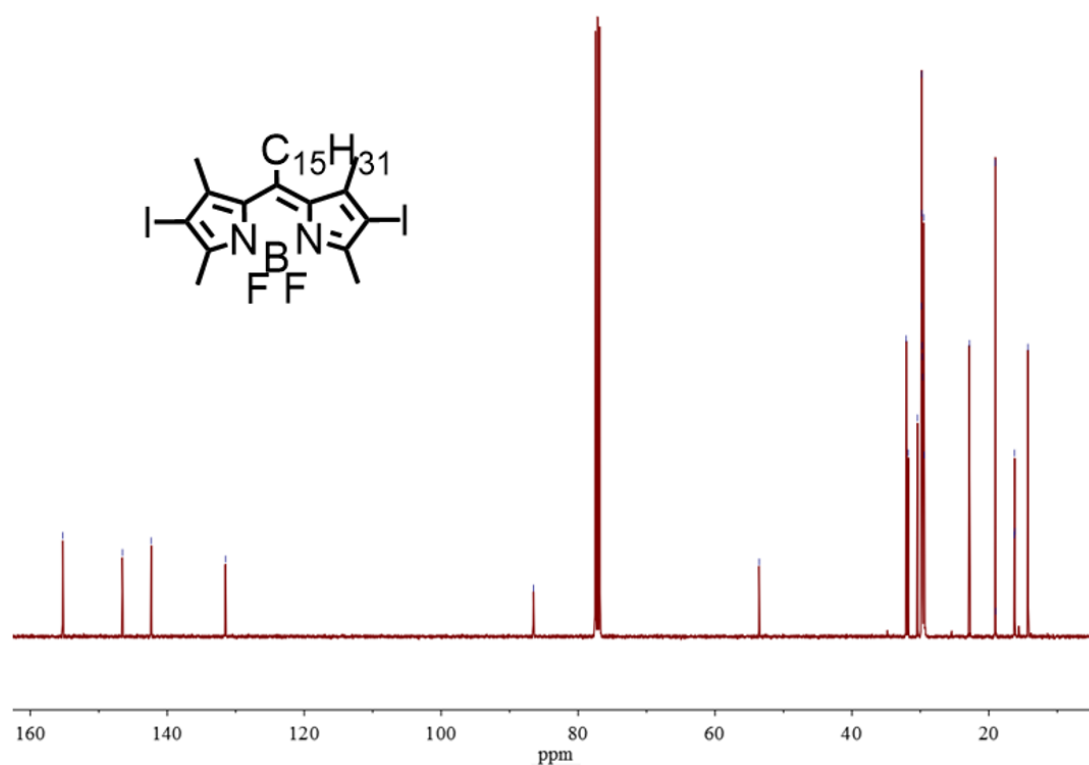
**Figure S41.** 400 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1PyrPBI in  $\text{CDCl}_3$



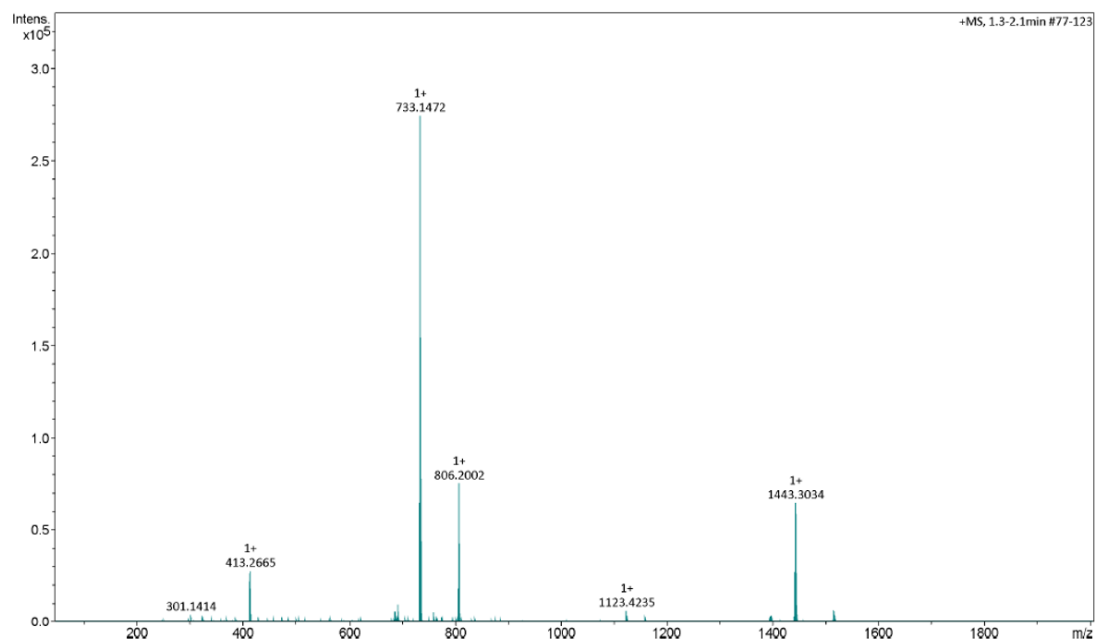
**Figure S42.** High resolution mass spectrum (APCI+) of 1PyrPBI



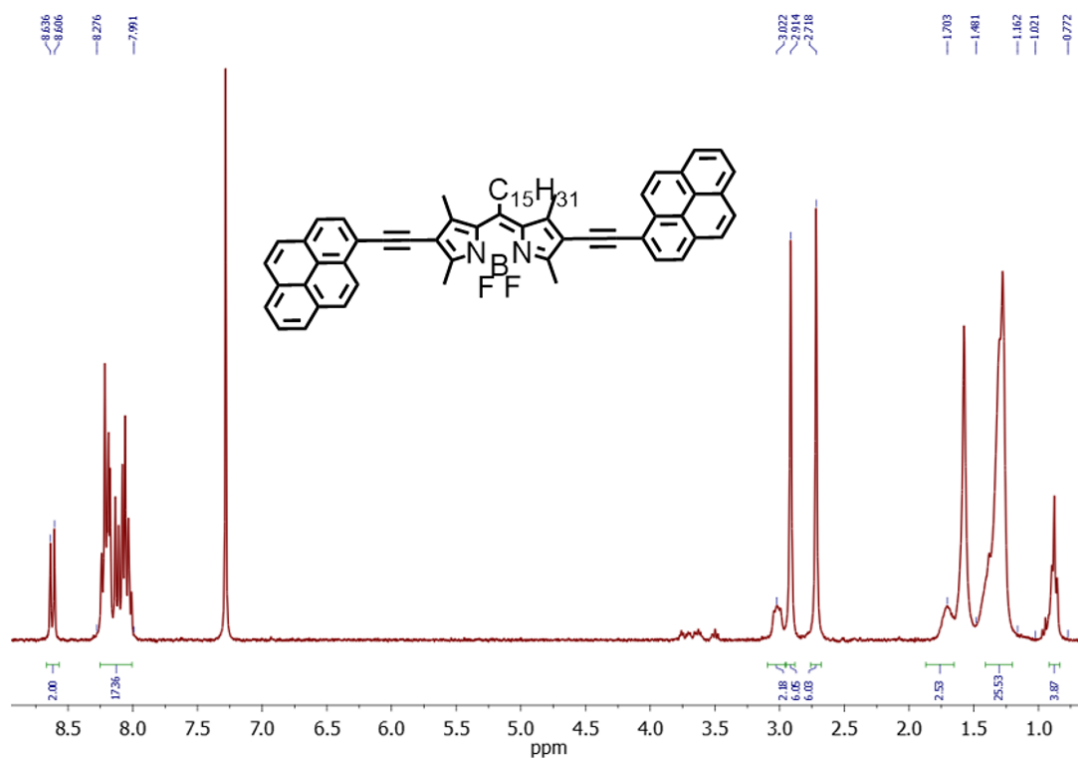
**Figure S43.** 400 MHz <sup>1</sup>H NMR spectrum of boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N] in CDCl<sub>3</sub>



**Figure S44.** 100 MHz <sup>13</sup>C NMR spectrum of boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N] in CDCl<sub>3</sub>



**Figure S45.** High resolution mass spectrum (ESI+) of boron, difluoro[3-iodo-5-[1-(4-iodo-3,5-dimethyl-2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)hexadecyl]-2,4-dimethyl-1H-pyrrolato- $\kappa$ N] in CDCl<sub>3</sub>



**Figure S46.** 300 MHz <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2PyrBPY in CDCl<sub>3</sub>

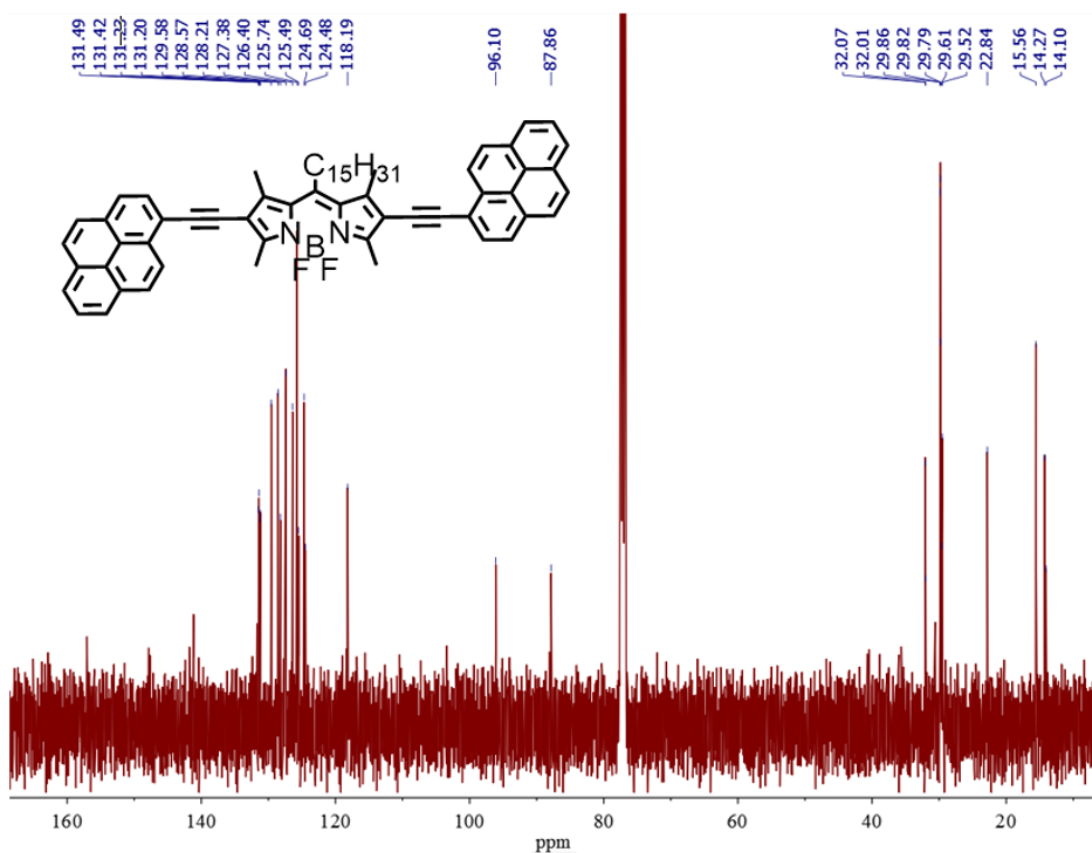


Figure S47. 400 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2PyrBPY in  $\text{CDCl}_3$

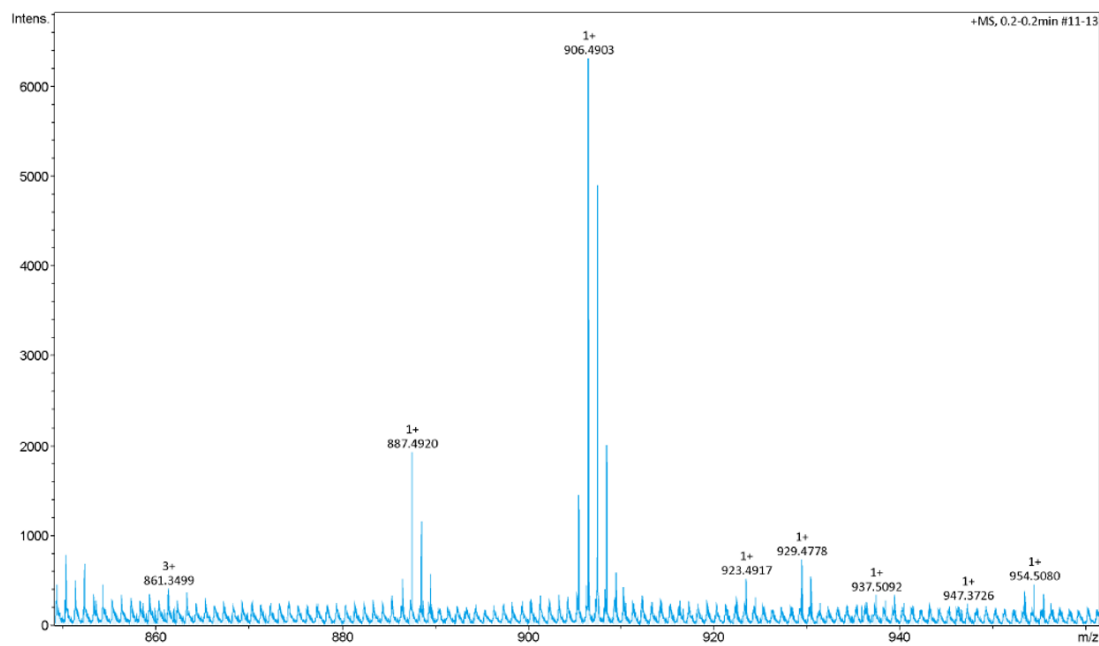


Figure S48. High resolution mass spectrum (ESI+) of 2PyrBPY

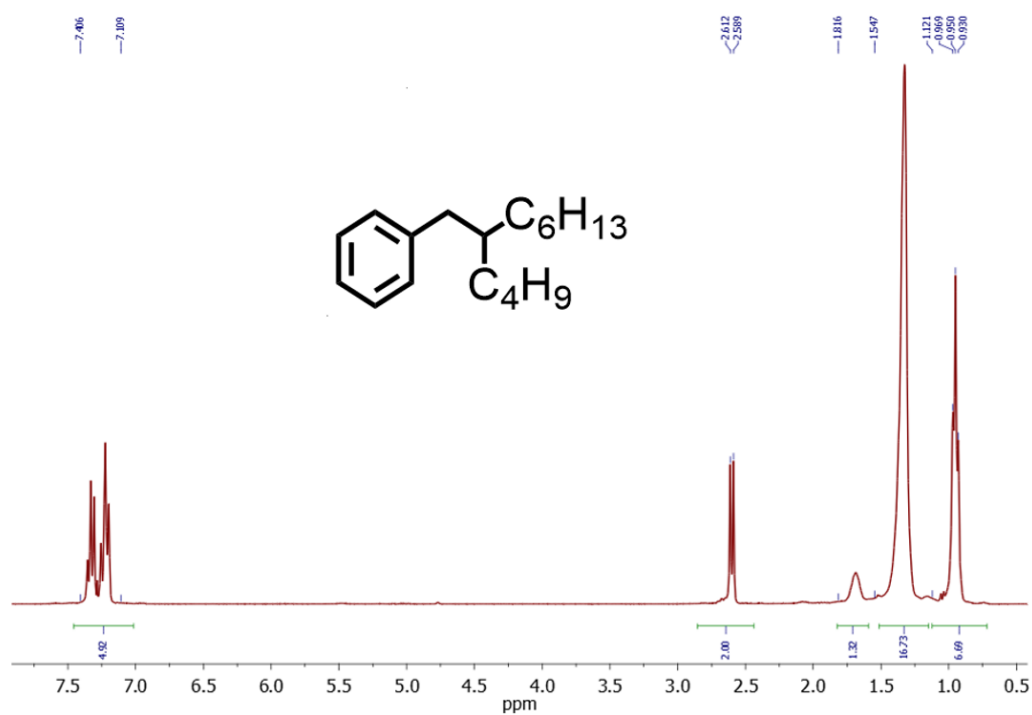


Figure S49. 300 MHz <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2-butyloctylbenzene in CDCl<sub>3</sub>

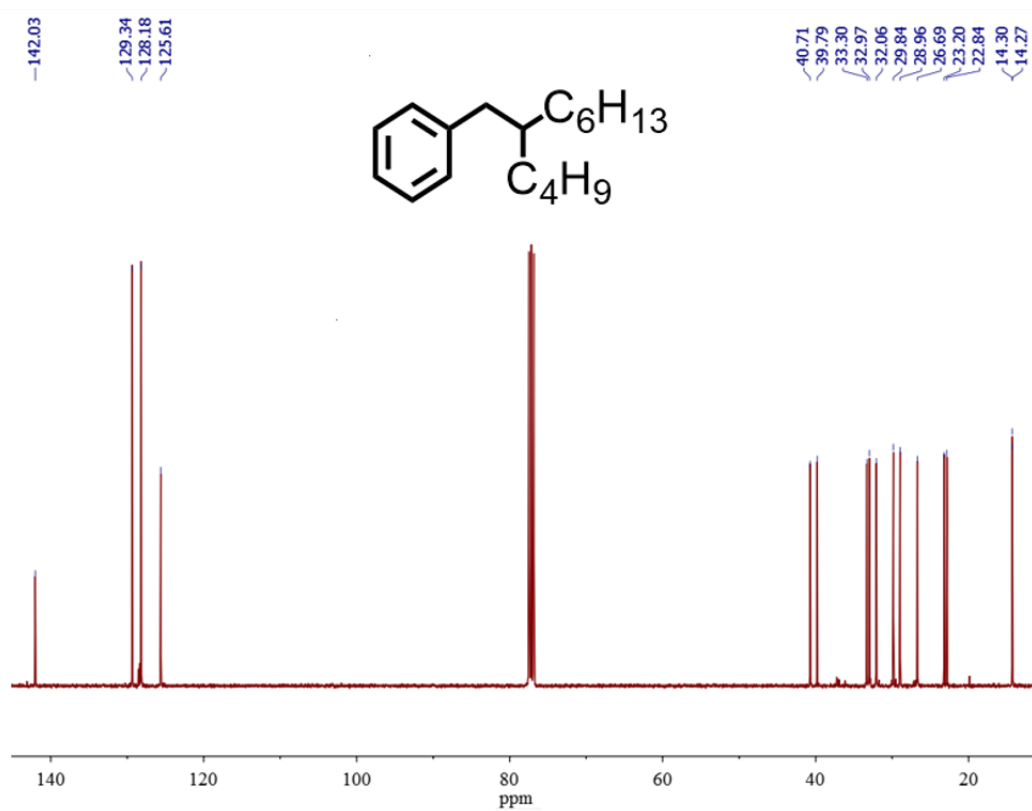
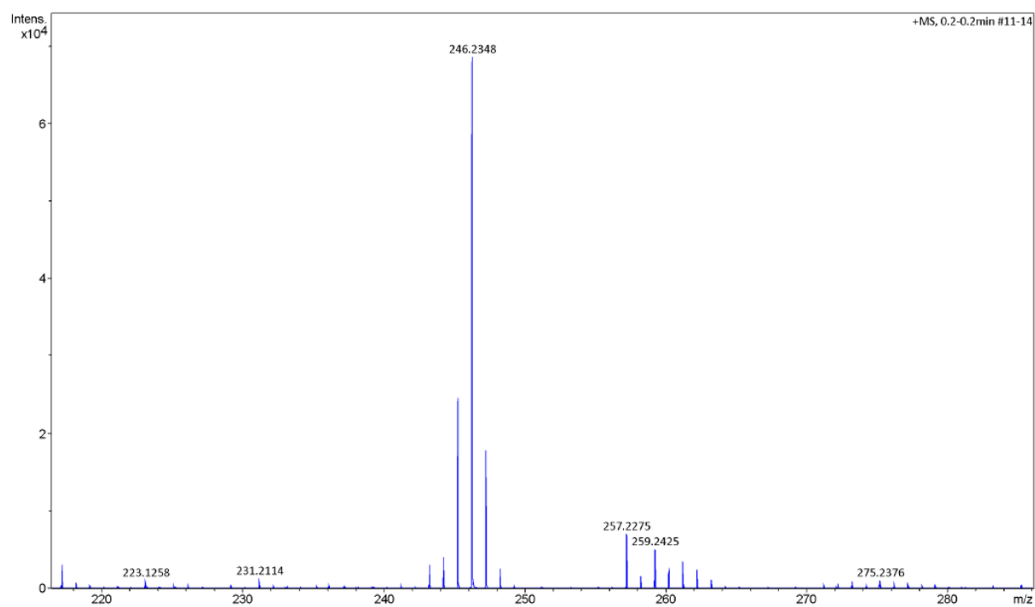
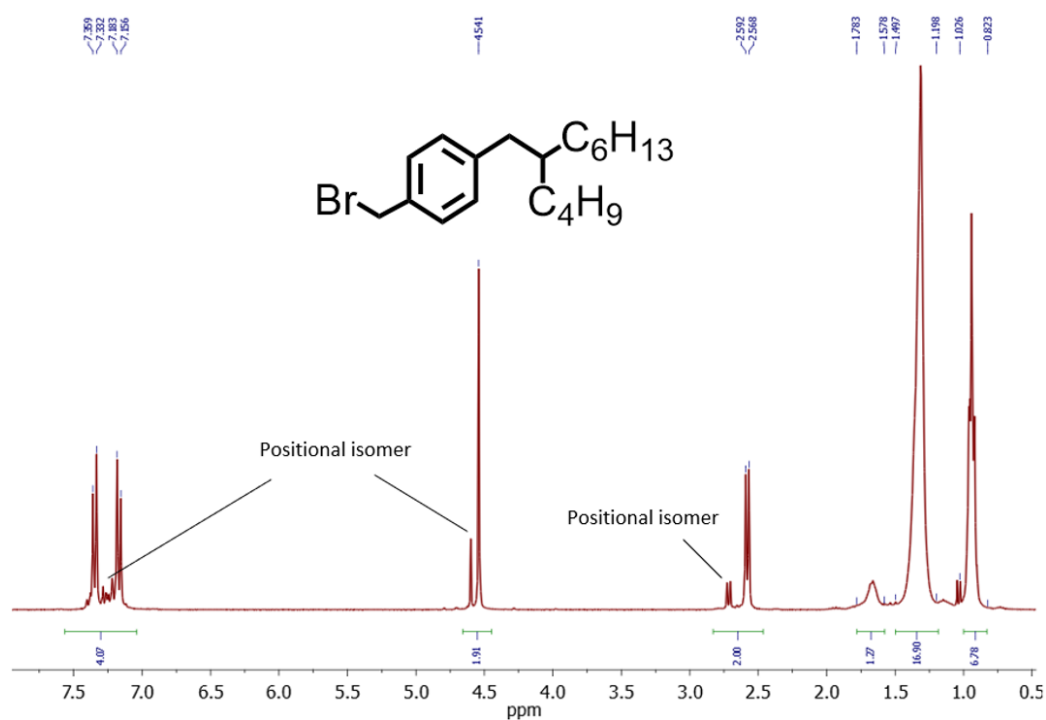


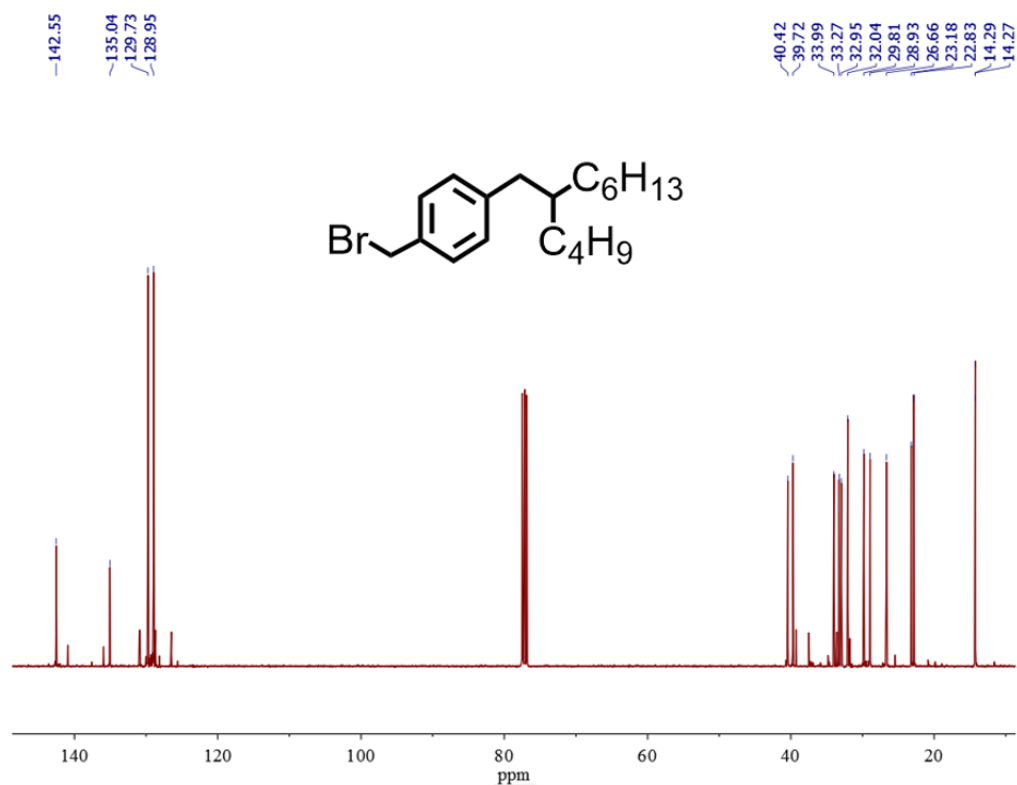
Figure S50. 100 MHz <sup>13</sup>C NMR spectrum of 2-butyloctylbenzene in CDCl<sub>3</sub>



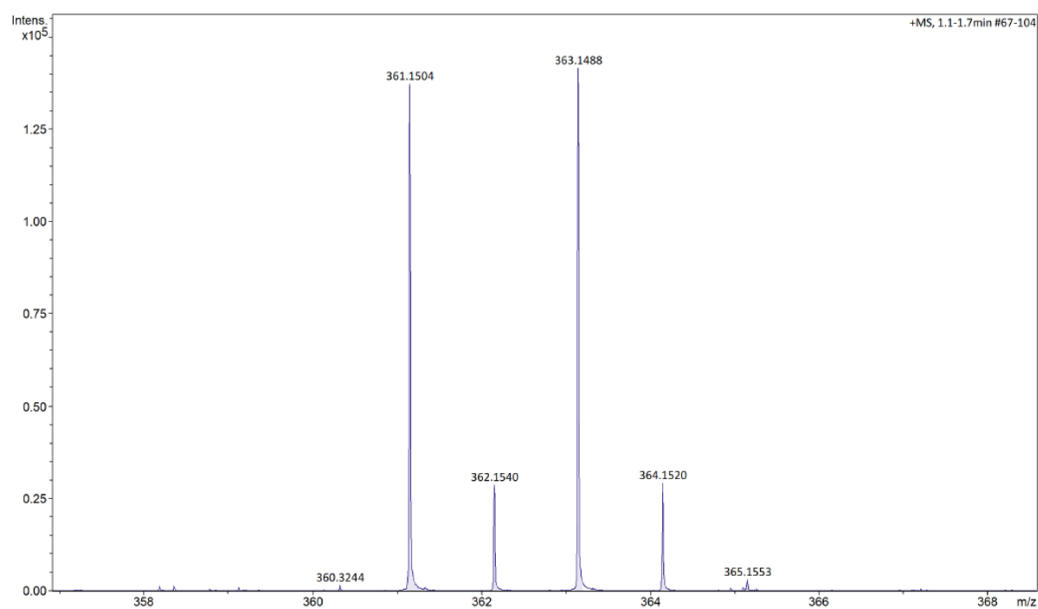
**Figure S51.** High resolution mass spectrum (APCI+) of 2-butyloctylbenzene



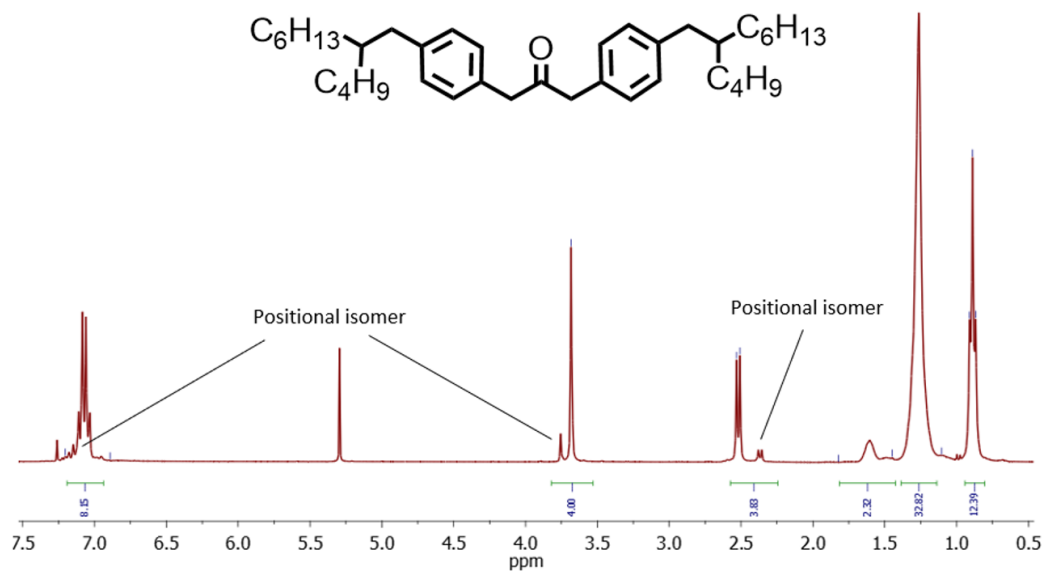
**Figure S52.** 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1-(bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene in  $\text{CDCl}_3$



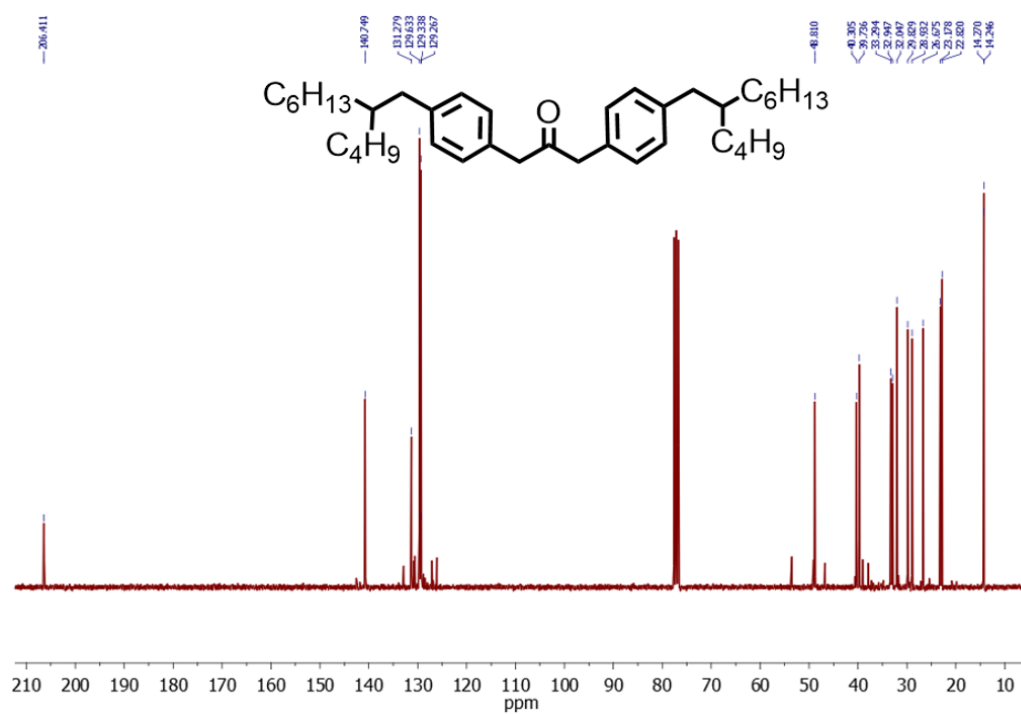
**Figure S53.** 400 MHz <sup>13</sup>C NMR spectrum of 1-(bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene in CDCl<sub>3</sub>



**Figure S54.** High resolution mass spectrum (ESI+) of 1-(bromomethyl)-4-(2-butyloctyl)benzene

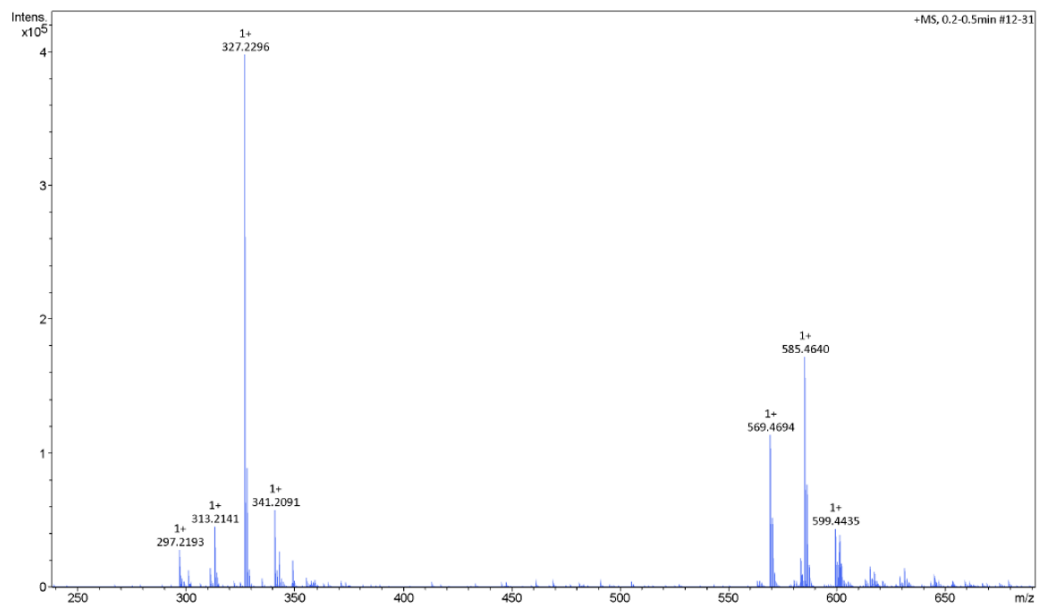


**Figure S55.** 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1,3-bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one in  $\text{CDCl}_3$

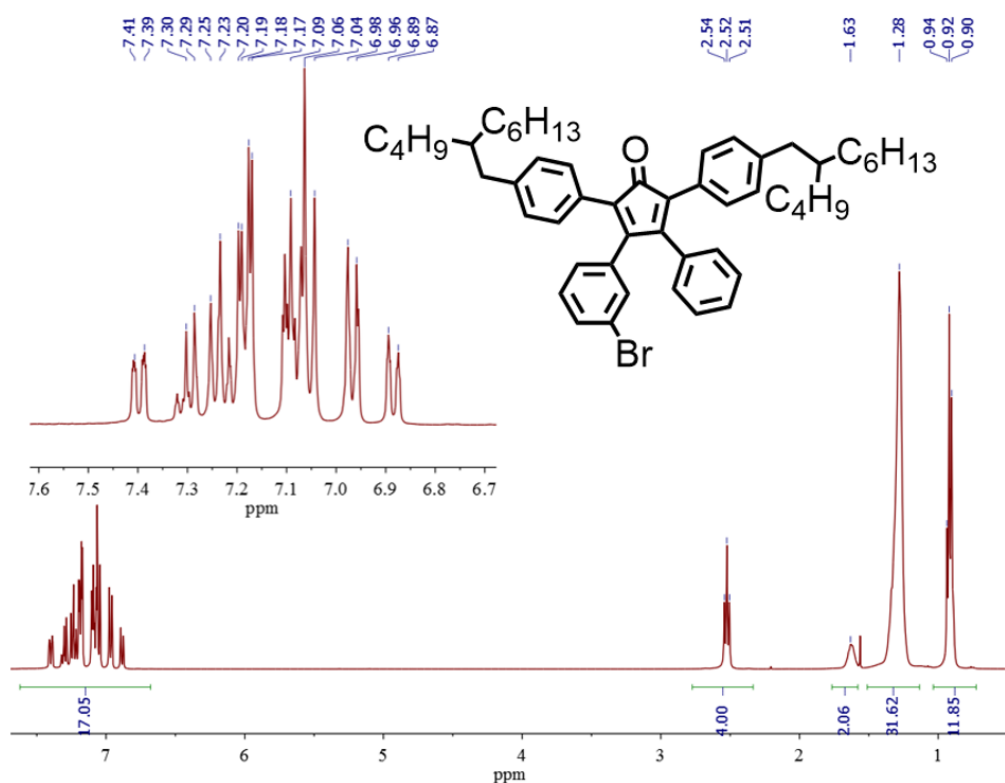


**Figure S56.** 300 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1,3-bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one in  $\text{CDCl}_3$

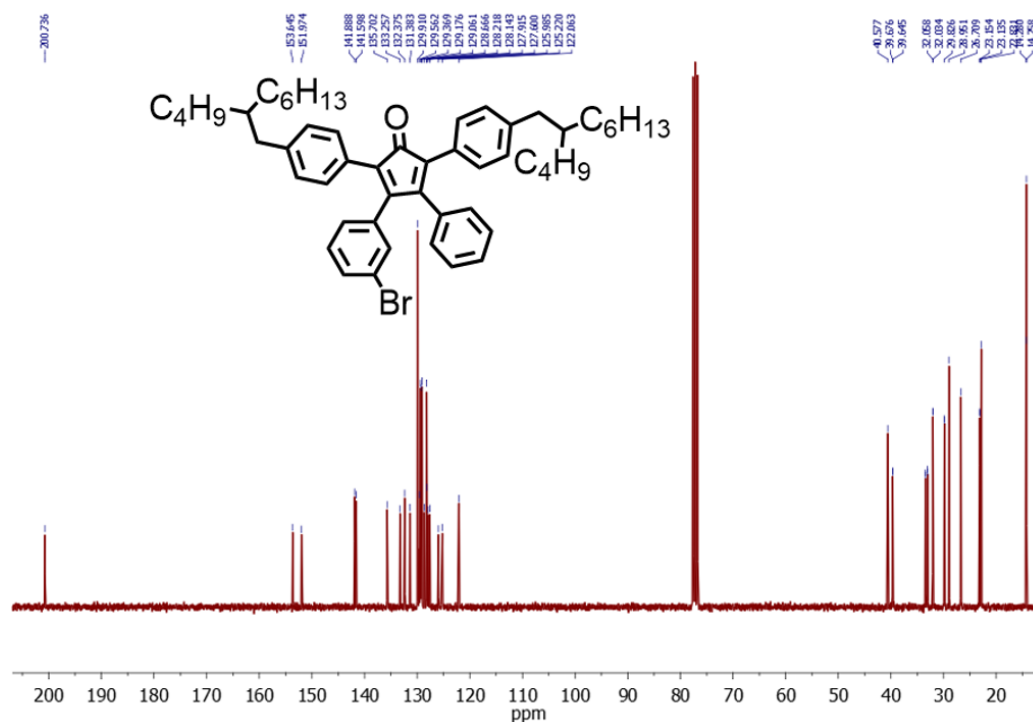




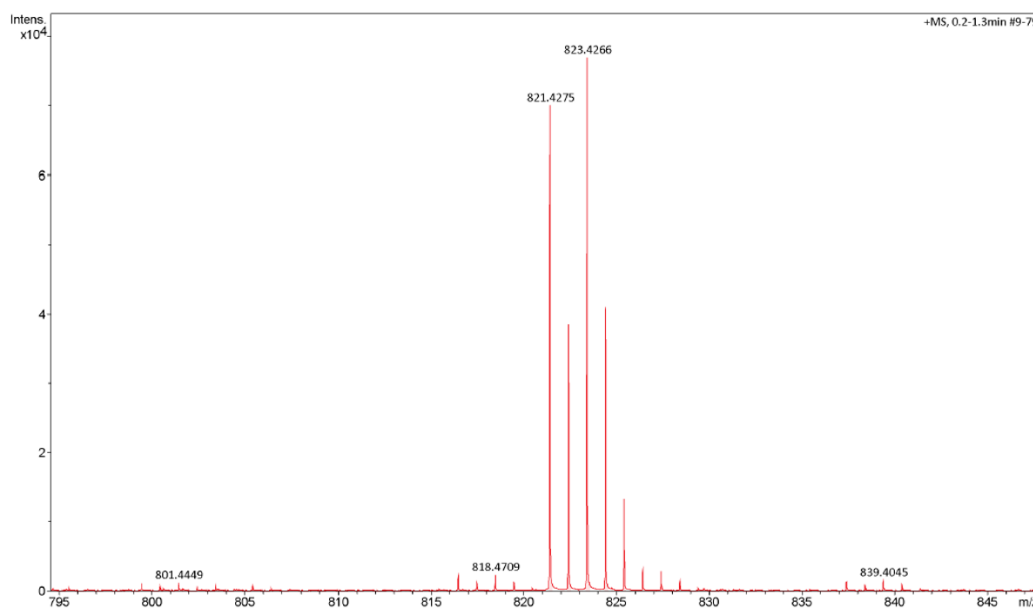
**Figure S57.** High resolution mass spectrum (ESI+) of 1,3-bis(4-(2-butyloctyl))propan-2-one



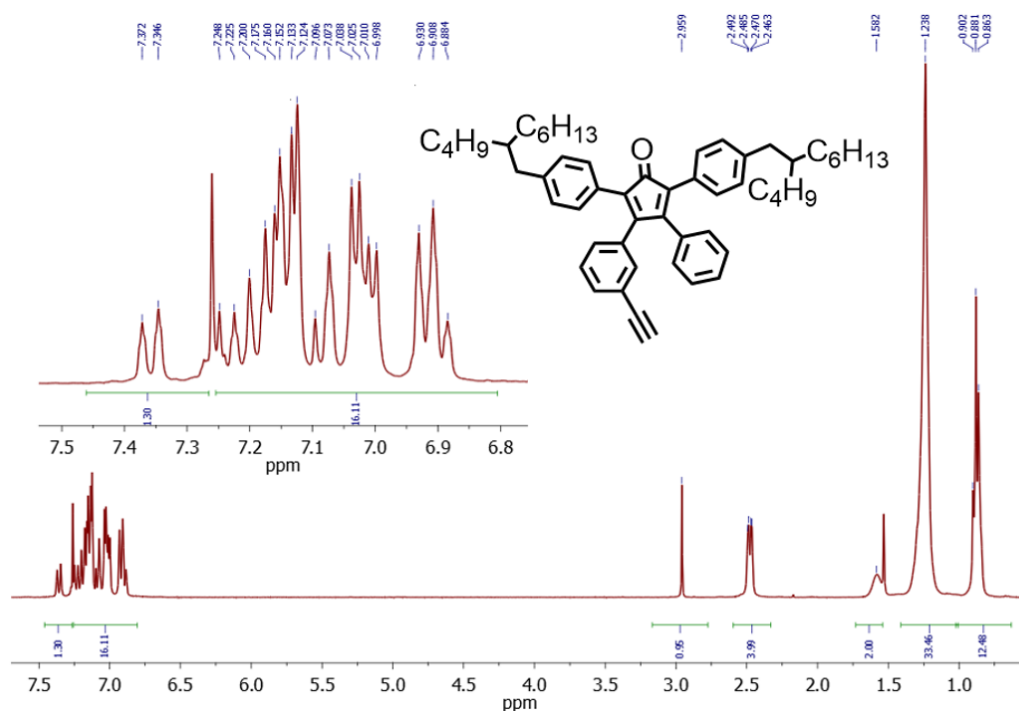
**Figure S58.** 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 3-(3-bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in  $\text{CDCl}_3$



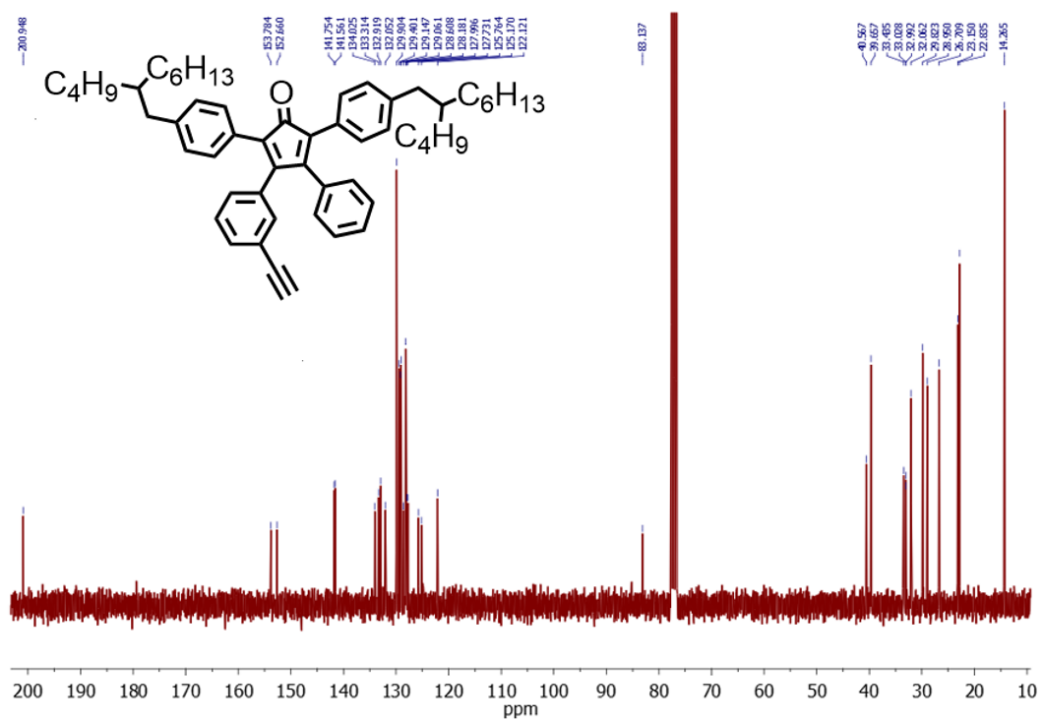
**Figure S59.** 300 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3-(3-bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in  $\text{CDCl}_3$



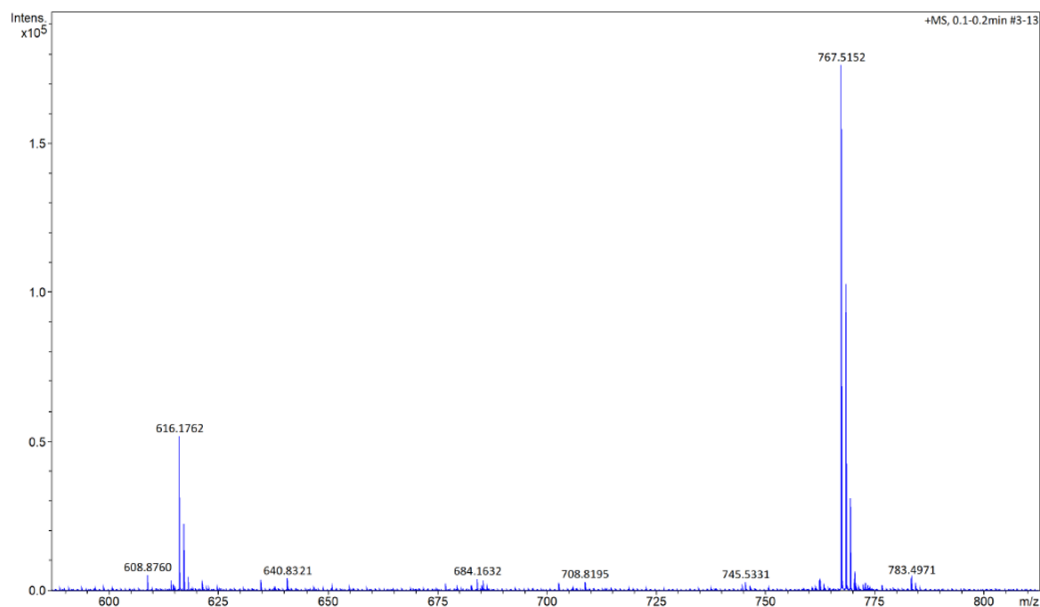
**Figure S60.** High resolution mass spectrum (ESI+) of 3-(3-bromophenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone



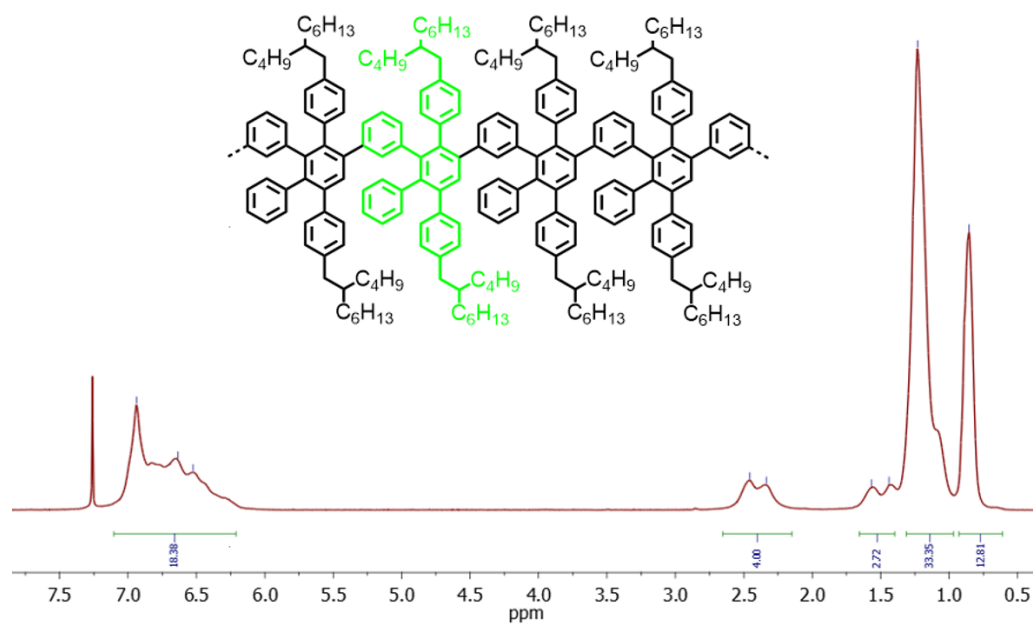
**Figure S61.** 300 MHz <sup>1</sup>H NMR spectrum of 3-(3-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in CDCl<sub>3</sub>



**Figure S62.** 76 MHz <sup>13</sup>C NMR spectrum of 3-(3-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyloctyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone in CDCl<sub>3</sub>



**Figure S63.** High resolution mass spectrum (ESI+) of 3-(3-ethynylphenyl)-2,5-bis(4-(2-butyl-octyl)phenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dienone



**Figure S64.** 300 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of GNR precursor in  $\text{CDCl}_3$

## References

1. Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3 (2), 101–105.
2. Gao, K.; Miao, J.; Xiao, L.; Deng, W.; Kan, Y.; Liang, T.; Wang, C.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; et al. Multi-Length-Scale Morphologies Driven by Mixed Additives in Porphyrin-Based Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (23), 4727–4733.
3. Stark, T.; Suhartono, M.; Göbel, M. W.; Lautens, M. A Palladium-Catalyzed Domino Reaction as Key Step for the Synthesis of Functionalized Aromatic Amino Acids. *Synlett* **2013**, 24 (20), 2730–2734.
4. Wang, Y.; Li, X.; Li, F.; Sun, W. Y.; Zhu, C.; Cheng, Y. Strong Circularly Polarized Luminescence Induced from Chiral Supramolecular Assembly of Helical Nanorods. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (54), 7505–7508.
5. Lee, O. P.; Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Millstone, J. E.; Douglas, J. D.; Chen, M. S.; Fréchet, J. M. J. Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Pyrene-Directed Molecular Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (45), 5359–5363.
6. Aldrich, T. J.; Dudnik, A. S.; Eastham, N. D.; Manley, E. F.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Melkonyan, F. S.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Suppressing Defect Formation Pathways in the Direct C-H Arylation Polymerization of Photovoltaic Copolymers. *Macromolecules* **2018**, 51 (22), 9140–9155.
7. Jiménez, Á. J.; Sekita, M.; Caballero, E.; Marcos, M. L.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Torres, T. Assembling a Phthalocyanine and Perylenediimide Donor-Acceptor Hybrid through a Platinum(II) Diacetylide Linker. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19 (43), 14506–14514.
8. Kilic, B.; Yesilgul, N.; Polat, V.; Gercek, Z.; Akkaya, E. U. Bodipy-Based Photosensitizers with Long Alkyl Tails at the Meso Position: Efficient Singlet Oxygen Generation in Cremophor-EL Micelles. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57 (12), 1317–1320.
9. Souza, B. S.; Leopoldino, E. C.; Tondo, D. W.; Dupont, J.; Nome, F. Imidazolium-Based Zwitterionic Surfactant: A New Amphiphilic Pd Nanoparticle Stabilizing Agent. *Langmuir* **2012**, 28 (1), 833–840.
10. Yan, X.; Cui, X.; Li, B.; Li, L. S. Large, Solution-Processable Graphene Quantum Dots as Light Absorbers for Photovoltaics. *Nano Lett.* **2010**, 10 (5), 1869–1873.
11. Narita, A.; Feng, X.; Hernandez, Y.; Jensen, S. A.; Bonn, M.; Yang, H.; Verzhbitskiy, I. A.; Casiraghi, C.; Hansen, M. R.; Koch, A. H. R.; et al. Synthesis of Structurally Well-Defined and Liquid-Phase-Processable Graphene Nanoribbons. *Nat. Chem.* **2014**, 6 (2), 126–132.
12. Snellenburg, J. J.; Laptinok, S.; Seger, R.; Mullen, K. M.; van Stokkum, I. H. M. Glotaran: A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TIMP. *J. Stat. Softw.* **2012**, 49 (1), 1–22.

13. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21 (39), 395502.
14. Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; Bunau, O.; Buongiorno Nardelli, M.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Cococcioni, M.; et al. Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, 29 (46), 465901.
15. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
16. Dal Corso, A. Pseudopotentials Periodic Table: From H to Pu. *Comput. Mater. Sci.* **2014**, 95, 337–350.
17. Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648–5652.
18. Malcioğlu, O. B.; Gebauer, R.; Rocca, D.; Baroni, S. TurboTDDFT - A Code for the Simulation of Molecular Spectra Using the Liouville-Lanczos Approach to Time-Dependent Density-Functional Perturbation Theory. *Comput. Phys. Commun.* **2011**, 182 (8), 1744–1754.
19. Ge, X.; Binnie, S. J.; Rocca, D.; Gebauer, R.; Baroni, S. TurboTDDFT 2.0 - Hybrid Functionals and New Algorithms within Time-Dependent Density-Functional Perturbation Theory. *Comput. Phys. Commun.* **2014**, 185 (7), 2080–2089.
20. Tanguy, L.; Hetru, O.; Langlois, A.; Harvey, P. D. Characterization and Minimization of Glaser Competitive Homocoupling in Sonogashira Porphyrin-Based Polycondensation. *J. Org. Chem.* **2019**, 84 (6), 3590–3594.
21. Wang, L.; Wang, J. W.; Cui, A. J.; Cai, X. X.; Wan, Y.; Chen, Q.; He, M. Y.; Zhang, W. Regioselective 2,6-Dihalogenation of BODIPYs in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-Propanol and Preparation of Novel Meso-Alkyl Polymeric BODIPY Dyes. *RSC Adv.* **2013**, 3 (24), 9219–9222.
22. Nakamura, M.; Matsuo, K.; Ito, S.; Nakamura, E. Iron-Catalyzed Cross-Coupling of Primary and Secondary Alkyl Halides with Aryl Grignard Reagents. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (12), 3686–3687.
23. Perkins, W.; Fischer, F. R. Inserting Porphyrin Quantum Dots in Bottom-Up Synthesized Graphene Nanoribbons. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23 (70), 17687–17691.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce projet s'introduit dans le contexte de la compréhension du fonctionnement des dispositifs solaires organiques. Le premier article dans le chapitre 3 montre la facilité avec laquelle on peut inclure des impuretés nuisibles dans un polymère semiconducteur. Il montre que jusqu'à 55% des couplages présents dans un polymère peuvent ne pas être désirés. Les unités indésirables intrachâînes ne sont pas purifiables par des techniques de purification car purifier une chaîne d'une unité défectueuse revient à éliminer la chaîne et perdre le matériau. Le nombre d'unités indésirables sont particulièrement difficiles à quantifier : à la fois par spectroscopie RMN et par des mesures photophysiques. Preuve en est que le PPFQ avait passé avec succès le processus de publication en 2011 dans *ChemPlusChem* malgré ses 33% d'homocouplages.<sup>125</sup> Ici, dans le chapitre 3 le focus était d'étudier les homocouplages sur les polycondensations de type Sonogashira. Un type de polycondensation qui est loin d'être le plus répandu.

Néanmoins, toutes les récentes cellules photovoltaïques présentant des records de PCE utilisent des polymères comme donneurs.<sup>20,156,157</sup> Le cas du PPFQ fait office de singularité dans la population de polymères donneurs. Lors de sa synthèse, la réduction de la quinone diimine coupe la conjugaison et donne la chance d'étudier avec une précision inégalée la qualité du polymère produit. La différence d'efficacité d'extension de conjugaison des deux types de couplages permet leur facile ségrégation. D'une part, l'hétérocouplage a une absence d'extension de conjugaison. D'autre part, l'homocouplage étend lui efficacement son système conjugué. Cette différence de comportement a donnée l'opportunité de sonder la présence d'impureté grâce à des spectres d'absorption et émission. En effet, contrairement à un hétérocouplage qui ne voit pas de déplacement significatif de son absorption/émission, un homocouplage entraîne un déplacement vers le rouge de  $\sim +140$  nm de ces deux caractéristiques photophysiques. De plus, l'absence d'extension de conjugaison dans le cas d'un hétérocouplage permet aussi d'obtenir des déplacements chimiques RMN significativement plus blindés ( $\sim -5$  ppm) que pour un homocouplage qui

lui subit une extension de conjugaisons (*i.e.* donc une diminution de la densité électronique sur les protons bétas).

Ces deux différences spectrales révèlent une absence de recouvrement entre l'espèce homocouplée et l'espèce hétérocouplée et donc dans le cas du PPFQ une facile caractérisation RMN des impuretés. Ce point est spécifique à ce polymère modèle car en prenant l'exemple du PPDP discuté dans le chapitre 3, à la fois l'homocouplage et l'hétérocouplage présentent une extension de conjugaison rendant pratiquement impossible la caractérisation photophysique et RMN des couplages défectueux car les deux présentent des propriétés photophysiques et RMN similaires. La seule preuve de la présence d'homocouplage est l'augmentation par  $\sim 3$  de la bande d'agrégation vers 840 nm qui est une signature de la présence du motif DPP dans une chaîne polymérique. Et donc, indirectement, de la diminution de couplages porphyrines-porphyrines au profit des hétérocouplages désirés. Dans la littérature, les polymères « performants » des cellules solaires à haut PCE sont synthétisés par les méthodes de Suzuki et de Stille.<sup>158</sup> Des homocouplages ont déjà été observés dans les réactions pallado-catalysées de Stille<sup>159</sup> et de Suzuki<sup>160</sup>. On ne peut donc pas conclure ce premier article sans ouvrir le sujet sur les deux délicates questions suivantes. Sachant que la différence photophysique et RMN entre des homocouplages et des hétérocouplages conjugués est presque indiscernable, à quel point les polymères utilisés dans les couches actives de cellules solaires organiques rapportés dans la littérature sont réellement contaminés par des homocouplages ? Et, quelle influence (positive ou négative) ont ses homocouplages sur leurs performances photovoltaïques ?

Le développement d'une nouvelle méthode de couplage minimisant l'homocouplage a permis de produire le polymère du chapitre 4 : le PPPyDPP. Celui-ci est utilisé dans une couche active avec un accepteur fullerène (PC<sub>71</sub>BM) et un accepteur non-fullerène (ICzRd<sub>2</sub>). Les performances photovoltaïques de la couche active PPPyDPP : ICzRd<sub>2</sub> (PCE = 9.1%) dépassent de +1.8% celles de la couche active PPPyDPP : PC<sub>71</sub>BM (PCE = 7.3%). Cet article confirme le consensus de la littérature sur la supériorité des accepteurs non-fullerènes dans les dispositifs solaires organiques. De même, les performances photovoltaïques de la couche active du polymère PPPyDPP : PC<sub>71</sub>BM (PCE = 7.3%) dépassent de 1.1% celles de la couche active de la petite molécule PPyP : PC<sub>71</sub>BM, ce qui confirme la tendance généralement observée de moins bonnes performances photovoltaïques de couches actives entièrement faites de petites molécules.



Le résultat le plus intéressant de ce chapitre est l'obtention d'un records « local » de PCE. C'est le PCE le plus haut rapporté pour un polymère à base de porphyrine. De plus, il est rapporté avec l'accepteur non-fullerène ICzRd<sub>2</sub> qui a été rapporté une unique fois dans littérature avec un PCE de 7.9%.<sup>128</sup> Ceci laisse spéculer sur le potentiel réel qu'aurait le PPPyDPP couplé dans une couche active avec accepteurs non-fullerène à fusion de cycle dominant actuellement le domaine des PCE > 15% tel que Y6 (structure, Figure I.12). En conclusion, ce chapitre permet aussi de remettre sur le devant de la scène les avantages qu'on peut gagner des propriétés panchromatiques du motif porphyrine-diketopyrrolopyrrole dans des dispositifs solaires organiques.<sup>121</sup>

Ces deux premiers chapitres ont mis en place les méthodes synthétiques nécessaires à la préparation du chapitre 5 et la synthèse des 6 sondes (2PyrPOR, 2PyrDPP, 1PyrDPP, 2PyrBPY, 2PyrPBI et 1PyrPBI) et 2 substrats graphitiques (RGO et GNR). L'objectif du chapitre 5 était l'investigation des propriétés photophysiques des complexes intermoléculaires de transfert de charges. D'un point de vu méthodologique, l'approche est validée avec succès grâce au RGO. L'interaction est suffisamment forte pour stabiliser en milieu aqueux, par adsorption le long de feuilles de graphène des colorants organiques qui sont normalement totalement hydrophobes. D'un point de vue méthodologique, l'approche est aussi validée avec le GNR. Les sondes montrent en effet une adsorption pratiquement entière sur le GNR pour des taux de remplissage de la chaîne polymérique inférieurs à ~ 10%.

Les résultats photophysiques rapportés montrent pour la première fois de manière explicite l'efficacité de transfert d'énergie se déroulant du GNR vers le complexe intermoléculaire de transfert de charge. Similairement aux récentes observations rapportées sur des dispositifs solaires organiques, trois différents comportements photophysiques sont observés en fonction de deux paramètres : l'alignement des HOMOs et celui des bandes interdites. Un premier cas montre un comportement où le GNR ignore le complexe intermoléculaire de transfert de charge. Ceci survient lorsque la bande interdite et l'alignement des HOMOs de la sonde est similaire à ceux du GNR (Cas 1 : 1PyrDPP, 2PyrBPY). Un second comportement où le complexe CT agit en entonnoir, en absorbant l'énergie de son environnement puis en la ré-émettant, est ici rapporté pour les sondes ayant des HOMOs similaires au GNR mais possédant une bande interdite différente (Cas 2 : 2PyrPOR, 2PyrDPP). Finalement, un comportement où le complexe CT agit encore en entonnoir mais ne ré-émet pas l'énergie absorbé est rapporté pour les sondes ayant des

HOMOs significativement différente du GNR (minimum -0.16 eV ; Cas 3 : 1PyrPBI, 2PyrPBI).

Ces propriétés photophysiques des complexes intermoléculaires suivent les propriétés photophysiques des couches actives de dispositifs solaires organiques fonctionnelles rapportés dans la littérature. Cette similarité de comportement valide l’approche « bottom-up » de la reconstruction de l’interface. Elle ouvre un nouvel axe de possibilités pour accéder facilement à ses propriétés et son comportement à l’état pure. De plus, grâce à cette approche « bottom-up » il est aussi possible d’obtenir le spectre d’absorption « réel » des complexes CT à travers leurs GSB respectifs. Il est ainsi possible de voir la participation grandissante de du spectre d’absorption du GNR dans l’absorption totale au fur et à mesure que le force motrice  $\Delta E_{HOMO}$  augmente et que la part de l’état CT aux propriétés photophysiques domine la part excitonique locale. Finalement, il convient de poser la question sur la nature de la forte absorptivité des complexes intermoléculaires de transfert de charge. Pourquoi est-elle si forte ( $\epsilon \sim 20\,000\text{--}60\,000$ ) là où les prédictions théoriques la prédisent très faible ( $\epsilon \sim 1000$ ) ? C’est une question qui reste aujourd’hui en suspens. Sans aucun doute que la préparation d’une série de nouvelles sondes avec un motif centrale identique mais des fonctionnalisations avec 1,2,4 fluors permettrait de lever la « dégénérescence » : (1) influence de la bande interdite et (2) influence de la différence  $\Delta E_{HOMO}$  (conditions expérimentales du cas 1). En effet dans ces travaux, il manquait une sonde ayant une bande interdite identique au GNR mais avec une différence relatives  $\Delta E_{HOMO} > 0.2$  eV. Cette sonde aurait pu montrer l’existence d’une « singularité » où, bien que le transfert de charge soit favorable car stabilisant, il ne se produit pas à cause d’un manque de recouvrement du spectre d’absorption du complexe CT avec celui d’émission du GNR. Cette observation permettrait de prouver que le transfert d’énergie vers le complexe CT est, au delà des alignements des niveaux énergétiques une condition déterminante dans la fabrication d’un dispositif solaire organique performant.

Finalement, un complément manquait pour parfaire ce modèle en plus de l’interface donneur-accepteur reconstituée en solution : une phase pure de donneur ou d’accepteur ( $\approx 10\text{--}100$  molécules de donneur ou d’accepteurs pures) collée au complexe CT. Un premier essai prometteur avait été fait début janvier 2020. Une technique d’injection rapide d’une solution concentrée de sonde dans du THF dans une solution d’eau (*note*: le THF et l’eau sont miscible dans ces conditions) avait permis la formation de nanoparticules de 2PyrPOR et 2PyrDPP dispersées

dans de l'eau. Leurs diamètres ont été mis en évidence par TEM et DLS comme étant égale à 38 et 48 nm respectivement pour 2PyrPOR et 2PyrDPP avec, qui plus est, une surprenante stabilité colloïdale pour des colorants organiques absolument insolubles dans l'eau > 8 mois (*i.e.* pas de traces d'agrégaions ou de précipitations après 8 mois). Toutefois, le temps a été le paramètre manquant pour parfaire le couplage des nanoparticules de sondes avec la chaîne de GNR. C'est pourtant ce modèle qui aurait permis d'accéder à l'état manquant, et peut être le plus important : l'état de charge séparé (état CS). L'obtention de tels modèles de couche active de la *bulk heterojunction* aurait permis d'avoir accès simultanément aux trois états qui forment les piliers du fonctionnement d'une cellule solaire organique: l'exciton, l'état CT et l'état CS. On aurait ainsi pu être témoin de l'intégralité de la chaîne de production d'électricité : de l'absorption de la lumière et la formation d'un exciton à la génération d'électricité par la formation de l'état CS.

Quelques questions importantes auraient peut-être trouvées réponses. Par exemple, le spectre d'absorption d'un colorant se déplace vers le rouge en passant de l'état liquide à l'état solide. Quelle influence a ce déplacement sur l'efficacité du transfert d'énergie entre les phases pures de donneurs et d'accepteurs et le complexe CT ? Un tel modèle de dispositif solaire, sans électrode pour récupérer les électrons et trous représente une *bulk heterojunction* en circuit ouvert, c'est à dire les conditions rapportés dans la littérature comme donnant accès au  $V_{oc}$  (un des deux paramètres clef dans le rapport des performances d'une cellule solaire). Dans ces conditions de travail, quelle est la durée de vie l'état CS ? Observe-t-on un équilibre état CT-état CS? Sans doute qu'avoir accès à cette information aurait été un sérieux pas en avant dans l'amélioration de notre compréhension des paramètres qui dictent les performances des dispositifs solaires organiques.

# REFERENCES

- (1) Green, K. Gunshow comics. **2013**.
- (2) Hall, D. O.; Rao, K. K., *Photosynthesis*, Cambridge, 1999.
- (3) Zhu, X. G.; Long, S. P.; Ort, D. R. What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? *Current Opinion in Biotechnology* **2008**, *19*, 153–159.
- (4) Barros-Rios, J.; Romani, A.; Garrote, G.; Ordas, B. Biomass, sugar, and bioethanol potential of sweet corn. *GCB Bioenergy* **2015**, *7*, 153–160.
- (5) Wrigley, E. A. Energy and the english industrial revolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, *371*, 20110568.
- (6) Mill, J. S., *Principles of Political Economy*; Books, P., Ed., 2004.
- (7) Christodoulakis, N. In *How Crises Shaped Economic Ideas and Policies: Wiser After the Events?*; Springer International Publishing: Cham, 2015, pp 87–101.
- (8) Kirschenmann, F. How many farmers will we "need"? *Leopold Letter* **2000**, *12*, 3–4.
- (9) Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* **2009**, *19*, 292–305.
- (10) Chen, L.; Bai, Z.; Zhu, L.; Zhang, L.; Cai, Y.; Li, Y.; Liu, W.; Wang, Y.; Chen, L.; Diwu, J.; Wang, J.; Chai, Z.; Wang, S. Ultrafast and Efficient Extraction of Uranium from Seawater Using an Amidoxime Appended Metal–Organic Framework. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 32446–32451.
- (11) Liu, C.; Hsu, P. C.; Xie, J.; Zhao, J.; Wu, T.; Wang, H.; Liu, W.; Zhang, J.; Chu, S.; Cui, Y. A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater. *Nature Energy* **2017**, *2*, 17007.

- (12) Cohen, B. L. Breeder reactors: A renewable energy source. *American Journal of Physics* **1983**, *51*, 75–76.
- (13) Klima, K.; Morgan, M. G. Ice storm frequencies in a warmer climate. *Climatic Change* **2015**, *133*, 209–222.
- (14) Knutson, T. R.; McBride, J. L.; Chan, J.; Emanuel, K.; Holland, G.; Landsea, C.; Held, I.; Kossin, J. P.; Srivastava, A. K.; Sugi, M. Tropical cyclones and climate change. *Nature Geoscience* **2010**, *3*, 157–163.
- (15) Sun, Y.; Zhang, X.; Zwiers, F. W.; Song, L.; Wan, H.; Hu, T.; Yin, H.; Ren, G. Rapid increase in the risk of extreme summer heat in Eastern China. *Nature Climate Change* **2014**, *4*, 1082–1085.
- (16) SEIA. Solar Energy Industries Associations, 2019.
- (17) USC. United State Census, 2020.
- (18) Presse. *Mobilisation pour accélérer le déploiement de l'énergie solaire*; tech. rep.; Ministère de la transition écologique et solidaire, 2018, pp 1–29.
- (19) California Energy Comission. *Building Energy Efficiency Standards For residential and nonresidential buildings*; tech. rep.; 2019.
- (20) Cui, Y.; Yao, H.; Hong, L.; Zhang, T.; Tang, Y.; Lin, B.; Xian, K.; Gao, B.; An, C.; Bi, P.; Ma, W.; Hou, J. 17% efficiency organic photovoltaic cell with superior processability. *National Science Review* **2019**, DOI: 10.1093/nsr/nwz200.
- (21) Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F. Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **1984**, *111*, 93–103.
- (22) Tang, C. W.; Albrecht, A. C. Chlorophyll-a photovoltaic cells. *Nature* **1975**, *254*, 507–509.
- (23) Loutfy, R. O.; Sharp, J. H.; Hsiao, C. K.; Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells: Indium/ x-metal free phthalocyanine Schottky barriers. *Journal of Applied Physics* **1981**, *52*, 5218–5230.
- (24) Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **1986**, *48*, 183–185.

- (25) Liu, J.; Chen, S.; Qian, D.; Gautam, B.; Yang, G.; Zhao, J.; Bergqvist, J.; Zhang, F.; Ma, W.; Ade, H.; Inganäs, O.; Gundogdu, K.; Gao, F.; Yan, H. Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force. *Nature Energy* **2016**, *1*, 16089.
- (26) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (27) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
- (28) Kraabel, B.; Lee, C. H.; McBranch, D.; Moses, D.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J. Ultra-fast photoinduced electron transfer in conducting polymer-buckminsterfullerene composites. *Chemical Physics Letters* **1993**, *213*, 389–394.
- (29) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
- (30) Yang, C. Y.; Heeger, A. J. Morphology of composites of semiconducting polymers mixed with C60. *Synthetic Metals* **1996**, *83*, 85–88.
- (31) Heeger, A. J. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 10–28.
- (32) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. **2005**, DOI: 10.1038/nmat1500.
- (33) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced Materials* **2010**, *22*, E135–E138.
- (34) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. 2.5% efficient organic plastic solar cells. **2001**, DOI: 10.1063/1.1345834.

- (35) Campoy-Quiles, M.; Ferenczi, T.; Agostinelli, T.; Etchegoin, P. G.; Kim, Y.; Anthopoulos, T. D.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nature Materials* **2008**, *7*, 158–164.
- (36) Wong, H. C.; Li, Z.; Tan, C. H.; Zhong, H.; Huang, Z.; Bronstein, H.; McCulloch, I.; Cabral, J. T.; Durrant, J. R. Morphological stability and performance of polymer-fullerene solar cells under thermal stress: The impact of photoinduced PC60BM oligomerization. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1297–1308.
- (37) Heumueller, T.; Mateker, W. R.; Distler, A.; Fritze, U. F.; Cheacharoen, R.; Nguyen, W. H.; Biele, M.; Salvador, M.; Von Delius, M.; Egelhaaf, H. J.; McGehee, M. D.; Brabec, C. J. Morphological and electrical control of fullerene dimerization determines organic photovoltaic stability. *Energy and Environmental Science* **2016**, *9*, 247–256.
- (38) Lee, H. K. H. et al. The role of fullerenes in the environmental stability of polymer:fullerene solar cells. *Energy and Environmental Science* **2018**, *11*, 417–428.
- (39) Yang, M. J.; Lu, S. L.; Li, Y. Novel electron acceptors based on perylenetetracarboxylates for plastic solar cells. *Journal of Materials Science Letters* **2003**, *22*, 813–815.
- (40) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. Poly(2,7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: A promising donor/acceptor pair for polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 96–100.
- (41) Shu, Y.; Lim, Y.-F.; Li, Z.; Purushothaman, B.; Hallani, R.; Kim, J. E.; Parkin, S. R.; Malliaras, G. G.; Anthony, J. E. A survey of electron-deficient pentacenes as acceptors in polymer bulk heterojunction solar cells. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 363–368.
- (42) Rajaram, S.; Shivanna, R.; Kandappa, S. K.; Narayan, K. S. Nonplanar Perylene Diimides as Potential Alternatives to Fullerenes in Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 2405–2408.
- (43) Bloking, J. T.; Giovenzana, T.; Higgs, A. T.; Ponec, A. J.; Hoke, E. T.; Vandewal, K.; Ko, S.; Bao, Z.; Sellinger, A.; McGehee, M. D. Comparing the Device Physics and Morphology of Polymer Solar Cells Employing Fullerenes and Non-Fullerene Acceptors. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1301426.

- (44) Wang, X.; Huang, J.; Niu, Z.; Zhang, X.; Sun, Y.; Zhan, C. Dimeric naphthalene diimide based small molecule acceptors: synthesis, characterization, and photovoltaic properties. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4726–4731.
- (45) Kim, Y.; Cook, S.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C. Organic Photovoltaic Devices Based on Blends of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) and Poly(9,9-dioctylfluorene- co -benzothiadiazole). *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4812–4818.
- (46) Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Roy, M.; Suresh, P.; Sharma, G. Synthesis, photophysics of two new perylene bisimides and their photovoltaic performances in quasi solid state dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 1171–1179.
- (47) Sharma, G. D.; Suresh, P.; Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M. Efficient bulk heterojunction devices based on phenylenevinylene small molecule and perylene-pyrene bisimide. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 561–567.
- (48) Zang, Y.; Li, C. Z.; Chueh, C. C.; Williams, S. T.; Jiang, W.; Wang, Z. H.; Yu, J. S.; Jen, A. K. Integrated molecular, interfacial, and device engineering towards high-performance non-fullerene based organic solar cells. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 5708–5714.
- (49) Lin, H.; Chen, S.; Hu, H.; Zhang, L.; Ma, T.; Lai, J. Y. L.; Li, Z.; Qin, A.; Huang, X.; Tang, B.; Yan, H. Reduced Intramolecular Twisting Improves the Performance of 3D Molecular Acceptors in Non-Fullerene Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 8546–8551.
- (50) Zhang, J.; Li, Y.; Huang, J.; Hu, H.; Zhang, G.; Ma, T.; Chow, P. C. Y.; Ade, H.; Pan, D.; Yan, H. Ring-Fusion of Perylene Diimide Acceptor Enabling Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells with a Small Voltage Loss. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 16092–16095.
- (51) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C. C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1–10.



- (52) Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 1170–1174.
- (53) Lin, Y.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Wang, J.; Yao, Y.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. High-performance fullerene-free polymer solar cells with 6.31% efficiency. *Energy and Environmental Science* **2015**, *8*, 610–616.
- (54) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. Rylene and related diimides for organic electronics. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 268–284.
- (55) Zhao, W.; Li, S.; Yao, H.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Yang, B.; Hou, J. Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 7148–7151.
- (56) Cui, Y.; Yao, H.; Zhang, J.; Zhang, T.; Wang, Y.; Hong, L.; Xian, K.; Xu, B.; Zhang, S.; Peng, J.; Wei, Z.; Gao, F.; Hou, J. Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nature Communications* **2019**, *10*, 1–8.
- (57) Zhan, X.; Marder, S. R. Non-fullerene acceptors inaugurating a new era of organic photovoltaic research and technology, 2019.
- (58) Sun, H. et al. A monothiophene unit incorporating both fluoro and ester substitution enabling high-performance donor polymers for non-fullerene solar cells with 16.4% efficiency. *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 3328–3337.
- (59) Cui, Y.; Yao, H.; Hong, L.; Zhang, T.; Xu, Y.; Xian, K.; Gao, B.; Qin, J.; Zhang, J.; Wei, Z.; Hou, J. Achieving Over 15% Efficiency in Organic Photovoltaic Cells via Copolymer Design. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1808356.
- (60) Sun, C.; Qin, S.; Wang, R.; Chen, S.; Pan, F.; Qiu, B.; Shang, Z.; Meng, L.; Zhang, C.; Xiao, M.; Yang, C.; Li, Y. High Efficiency Polymer Solar Cells with Efficient Hole Transfer at Zero Highest Occupied Molecular Orbital Offset between Methylated Polymer Donor and Brominated Acceptor. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 1465–1474.

- (61) Menke, S. M.; Ran, N. A.; Bazan, G. C.; Friend, R. H. Understanding Energy Loss in Organic Solar Cells: Toward a New Efficiency Regime. *Joule* **2018**, *2*, 25–35.
- (62) Burke, T. M.; Sweetnam, S.; Vandewal, K.; McGehee, M. D. Beyond Langevin Recombination: How Equilibrium Between Free Carriers and Charge Transfer States Determines the Open-Circuit Voltage of Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1500123.
- (63) Vandewal, K. Interfacial Charge Transfer States in Condensed Phase Systems. *Annual Review of Physical Chemistry* **2016**, *67*, 113–133.
- (64) Zheng, Z.; Tummala, N. R.; Fu, Y.-T.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. Charge-Transfer States in Organic Solar Cells: Understanding the Impact of Polarization, Delocalization, and Disorder. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 18095–18102.
- (65) Zou, Y.; Holmes, R. J. Correlation between the Open-Circuit Voltage and Charge Transfer State Energy in Organic Photovoltaic Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 18306–18311.
- (66) Lin, Y. L.; Fusella, M. A.; Rand, B. P. The Impact of Local Morphology on Organic Donor/Acceptor Charge Transfer States. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1702816.
- (67) Arndt, A. P.; Gerhard, M.; Quintilla, A.; Howard, I. A.; Koch, M.; Lemmer, U. Time-Resolved Charge-Transfer State Emission in Organic Solar Cells: Temperature and Blend Composition Dependences of Interfacial Traps. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 13516–13523.
- (68) Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2010**, *81*, 125204.
- (69) Würfel, P., *Physics of Solar Cells: Basic Principles to Advanced Concepts*, 2009, p 244.
- (70) Benduhn, J.; Tvingstedt, K.; Piersimoni, F.; Ullbrich, S.; Fan, Y.; Tropiano, M.; McGarry, K. A.; Zeika, O.; Riede, M. K.; Douglas, C. J.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Neher, D.; Spoltore, D.; Vandewal, K. Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells. *Nature Energy* **2017**, *2*, 17053.

- (71) Nitzan, A.; Mukamel, S.; Jortner, J. Energy gap law for vibrational relaxation of a molecule in a dense medium. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *63*, 200–207.
- (72) Sendner, M.; Nayak, P. K.; Egger, D. A.; Beck, S.; Müller, C.; Epding, B.; Kowalsky, W.; Kronik, L.; Snaith, H. J.; Pucci, A.; Lovrinčić, R. Optical phonons in methylammonium lead halide perovskites and implications for charge transport. *Materials Horizons* **2016**, *3*, 613–620.
- (73) Egger, D. A.; Bera, A.; Cahen, D.; Hodes, G.; Kirchartz, T.; Kronik, L.; Lovrincic, R.; Rappe, A. M.; Reichman, D. R.; Yaffe, O. What Remains Unexplained about the Properties of Halide Perovskites? *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1800691.
- (74) Henry, C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics* **1980**, *51*, 4494–4500.
- (75) Liu, X.; Li, Y.; Ding, K.; Forrest, S. Energy loss in organic photovoltaics: Nonfullerene versus fullerene acceptors. *Physical Review Applied* **2019**, *11*, 024060.
- (76) Eisner, F. D.; Azzouzi, M.; Fei, Z.; Hou, X.; Anthopoulos, T. D.; Dennis, T. J. S.; Heeney, M.; Nelson, J. Hybridization of Local Exciton and Charge-Transfer States Reduces Non-radiative Voltage Losses in Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 6362–6374.
- (77) Xu, Y.; Yao, H.; Ma, L.; Hong, L.; Li, J.; Liao, Q.; Zu, Y.; Wang, J.; Gao, M.; Ye, L.; Hou, J. Tuning the hybridization of local exciton and charge-transfer states in highly efficient organic photovoltaic cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, anie.201915030.
- (78) Li, S.; Zhan, L.; Sun, C.; Zhu, H.; Zhou, G.; Yang, W.; Shi, M.; Li, C.-Z.; Hou, J.; Li, Y.; Chen, H. Highly Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Operate at Near Zero Highest Occupied Molecular Orbital Offsets. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 3073–3082.
- (79) Zhong, Y. et al. Sub-picosecond charge-transfer at near-zero driving force in polymer:non-fullerene acceptor blends and bilayers. *Nature Communications* **2020**, *11*, 833.
- (80) Naveed, H. B.; Zhou, K.; Ma, W. Interfacial and Bulk Nanostructures Control Loss of Charges in Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* **2019**, *52*, 2904–2915.

- (81) Derks, A.; Schaven, K.; Bruce, D. Diverse mechanisms for photoprotection in photosynthesis. Dynamic regulation of photosystem II excitation in response to rapid environmental change. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* **2015**, *1847*, 468–485.
- (82) Chen, X. K.; Ravva, M. K.; Li, H.; Ryno, S. M.; Brédas, J. L. Effect of Molecular Packing and Charge Delocalization on the Nonradiative Recombination of Charge-Transfer States in Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1601325.
- (83) Ran, N. A.; Roland, S.; Love, J. A.; Savikhin, V.; Takacs, C. J.; Fu, Y. T.; Li, H.; Coropceanu, V.; Liu, X.; Brédas, J. L.; Bazan, G. C.; Toney, M. F.; Neher, D.; Nguyen, T. Q. Impact of interfacial molecular orientation on radiative recombination and charge generation efficiency. *Nature Communications* **2017**, *8*, 1–9.
- (84) Khan, S.-U.-Z.; Londi, G.; Liu, X.; Fusella, M. A.; D’Avino, G.; Muccioli, L.; Brigeman, A. N.; Niesen, B.; Yang, T. C.-J.; Olivier, Y.; Dull, J. T.; Giebink, N. C.; Beljonne, D.; Rand, B. P. Multiple Charge Transfer States in Donor–Acceptor Heterojunctions with Large Frontier Orbital Energy Offsets. *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 6808–6817.
- (85) Belova, V. et al. Evidence for Anisotropic Electronic Coupling of Charge Transfer States in Weakly Interacting Organic Semiconductor Mixtures. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 8474–8486.
- (86) Liu, X.; Ding, K.; Panda, A.; Forrest, S. R. Charge Transfer States in Dilute Donor–Acceptor Blend Organic Heterojunctions. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7619–7626.
- (87) Fusella, M. A.; Brigeman, A. N.; Welborn, M.; Purdum, G. E.; Yan, Y.; Schaller, R. D.; Lin, Y. L.; Loo, Y.-L.; Voorhis, T. V.; Giebink, N. C.; Rand, B. P. Band-like Charge Photogeneration at a Crystalline Organic Donor/Acceptor Interface. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1701494.
- (88) Graham, K. R.; Ndjawa, G. O. N.; Conron, S. M.; Munir, R.; Vandewal, K.; Chen, J. J.; Sweetnam, S.; Thompson, M. E.; Salleo, A.; McGehee, M. D.; Amassian, A. The Roles of Structural Order and Intermolecular Interactions in Determining Ionization Energies and Charge-Transfer State Energies in Organic Semiconductors. *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1601211.

- (89) Vandewal, K.; Oosterbaan, W. D.; Bertho, S.; Vrindts, V.; Gadisa, A.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Manca, J. V. Varying polymer crystallinity in nanofiber poly(3-alkylthiophene): PCBM solar cells: Influence on charge-transfer state energy and open-circuit voltage. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 123303.
- (90) Kästner, C.; Vandewal, K.; Egbe, D. A. M.; Hoppe, H. Revelation of Interfacial Energetics in Organic Multiheterojunctions. *Advanced Science* **2017**, *4*, 1600331.
- (91) Kim, H. I.; Kim, M.; Park, C. W.; Kim, H. U.; Lee, H.-K.; Park, T. Morphological Control of Donor/Acceptor Interfaces in All-Polymer Solar Cells Using a Pentafluorobenzene-Based Additive. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 6793–6798.
- (92) Gould, I. R.; Noukakis, D.; Gomez-Jahn, L.; Young, R. H.; Goodman, J. L.; Farid, S. Radiative and nonradiative electron transfer in contact radical-ion pairs. *Chemical Physics* **1993**, *176*, 439–456.
- (93) Marcus, R. A. Relation between charge transfer absorption and fluorescence spectra and the inverted region. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 3078–3086.
- (94) Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. *Nature Materials* **2009**, *8*, 904–909.
- (95) Karki, A.; Vollbrecht, J.; Dixon, A. L.; Schopp, N.; Schrock, M.; Reddy, G. N.; Nguyen, T. Q. Understanding the High Performance of over 15% Efficiency in Single-Junction Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1903868.
- (96) Ullbrich, S.; Benduhn, J.; Jia, X.; Nikolis, V. C.; Tvingstedt, K.; Piersimoni, F.; Roland, S.; Liu, Y.; Wu, J.; Fischer, A.; Neher, D.; Reineke, S.; Spoltore, D.; Vandewal, K. Emissive and charge-generating donor–acceptor interfaces for organic optoelectronics with low voltage losses, 2019.
- (97) Nikolis, V. C.; Mischok, A.; Siegmund, B.; Kublitski, J.; Jia, X.; Benduhn, J.; Hörmann, U.; Neher, D.; Gather, M. C.; Spoltore, D.; Vandewal, K. Strong light-matter coupling for reduced photon energy losses in organic photovoltaics. *Nature Communications* **2019**, *10*, DOI: 10.1038/s41467-019-11717-5.

- (98) List, M.; Sarkar, T.; Perkhun, P.; Ackermann, J.; Luo, C.; Würfel, U. Correct determination of charge transfer state energy from luminescence spectra in organic solar cells. *Nature Communications* **2018**, *9*, 1–8.
- (99) Fan, Q. et al. High-Performance As-Cast Nonfullerene Polymer Solar Cells with Thicker Active Layer and Large Area Exceeding 11% Power Conversion Efficiency. *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1704546.
- (100) Loi, M. A.; Toffanin, S.; Muccini, M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scharber, M. Charge Transfer Excitons in Bulk Heterojunctions of a Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2111–2116.
- (101) Vandewal, K.; Gadisa, A.; Oosterbaan, W. D.; Bertho, S.; Banishoeib, F.; Van Severen, I.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Vanderzande, D.; Manca, J. V. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 2064–2070.
- (102) Kahle, F.-J.; Rudnick, A.; Bäessler, H.; Köhler, A. How to interpret absorption and fluorescence spectra of charge transfer states in an organic solar cell. *Materials Horizons* **2018**, *5*, 837–848.
- (103) Pope, M.; Swenberg, C. E., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*; Monographs on the physics and chemistry of materials; Oxford University Press: 1999, p 1328.
- (104) Ewing, J. J.; Kearns, D. R. Generation of Charge Carriers in Molecular Crystals by Direct Optical Transitions to the Conducting State. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 3139–3140.
- (105) Sebastian, L.; Weiser, G.; Bäessler, H. Charge transfer transitions in solid tetracene and pentacene studied by electroabsorption. *Chemical Physics* **1981**, *61*, 125–135.
- (106) Abtahi, A.; Mazza, S. M.; Ryno, S. M.; Loya, E. K.; Li, R.; Parkin, S. R.; Risko, C.; Anthony, J. E.; Graham, K. R. Effect of Halogenation on the Energetics of Pure and Mixed Phases in Model Organic Semiconductors Composed of Anthradithiophene Derivatives and C 60. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 4757–4767.

- (107) Jarzab, D.; Cordella, F.; Gao, J.; Scharber, M.; Egelhaaf, H.-J.; Loi, M. A. Low-Temperature Behaviour of Charge Transfer Excitons in Narrow-Bandgap Polymer-Based Bulk Heterojunctions. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 604–609.
- (108) Tvingstedt, K.; Vandewal, K.; Gadisa, A.; Zhang, F.; Manca, J.; Inganäs, O. Electroluminescence from Charge Transfer States in Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 11819–11824.
- (109) Few, S.; Frost, J. M.; Kirkpatrick, J.; Nelson, J. Influence of Chemical Structure on the Charge Transfer State Spectrum of a Polymer:Fullerene Complex. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 8253–8261.
- (110) Han, G.; Yi, Y. Local Excitation/Charge-Transfer Hybridization Simultaneously Promotes Charge Generation and Reduces Nonradiative Voltage Loss in Nonfullerene Organic Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 2911–2918.
- (111) Menke, S. M.; Holmes, R. J. Exciton diffusion in organic photovoltaic cells, 2014.
- (112) Snellenburg, J. J.; Laptinok, S.; Seger, R.; Mullen, K. M.; van Stokkum, I. H. Glotaran: A Java-based graphical user interface for the R package TIMP. *Journal of Statistical Software* **2012**, *49*, 1–22.
- (113) Lesage, S.; Hao Xu; Durham, L. The occurrence and roles of porphyrins in the environment: possible implications for bioremediation. *Hydrological Sciences Journal/Journal des Sciences Hydrologiques* **1993**, *38*, 343–354.
- (114) Treibs, A.; Kreuzer, F. Difluoroboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1968**, *718*, 208–223.
- (115) Bucher, L., *Synthèse d'oligomères et de polymères enrichis en porphyrines pour la conversion de l'énergie solaire*; Université de Bourgogne Franche-Comté: 2017.
- (116) Llano, R. S.; Zaballa, E. A.; Bañuelos, J.; Durán, C. F. A. G.; Vázquez, J. L. B.; Cabrera, E. P.; Arbeloa, I. L. In *Photochemistry and Photophysics - Fundamentals to Applications*; InTech: 2018.
- (117) Auerhammer, N.; Schulz, A.; Schmiedel, A.; Holzapfel, M.; Hoche, J.; Röhr, M. I. S.; Mitric, R.; Lambert, C. Dynamic exciton localisation in a pyrene–BODIPY–pyrene dye conjugate. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 9013–9025.

- (118) Farnum, D. G.; Mehta, G.; Moore, G. G.; Siegal, F. P. Attempted reformatskii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole. A lactam analogue of pentalene. *Tetrahedron Letters* **1974**, *15*, 2549–2552.
- (119) Hwang, T. G.; Kim, J. Y.; Namgoong, J. W.; Lee, J. M.; Yuk, S. B.; Kim, S. H.; Kim, J. P. Aggregation induced emission of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives for highly fluorescent red films. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2019**, *18*, 1064–1074.
- (120) Zhang, H.; Zhang, S.; Gao, K.; Liu, F.; Yao, H.; Yang, B.; He, C.; Russell, T. P.; Hou, J. Low band-gap conjugated polymer based on diketopyrrolopyrrole units and its application in organic photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 10416–10423.
- (121) Piradi, V.; Xu, X.; Wang, Z.; Ali, J.; Peng, Q.; Liu, F.; Zhu, X. Panchromatic Ternary Organic Solar Cells with Porphyrin Dimers and Absorption-Complementary Benzodithiophene-based Small Molecules. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 6283–6291.
- (122) Gao, K.; Li, L.; Lai, T.; Xiao, L.; Huang, Y.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Janssen, R. A. J.; Peng, X. Deep Absorbing Porphyrin Small Molecule for High-Performance Organic Solar Cells with Very Low Energy Losses. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 7282–7285.
- (123) Gagnon, K.; Mohammed Aly, S.; Brisach-Wittmeyer, A.; Bellows, D.; Bérubé, J.-F.; Caron, L.; Abd-El-Aziz, A. S.; Fortin, D.; Harvey, P. D. Conjugated Oligomers and Polymers of cis - and trans -Platinum(II)- para- and ortho -bis(ethynylbenzene)quinone Diimine. *Organometallics* **2008**, *27*, 2201–2214.
- (124) Kenny, T.; Lamare, S.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Brisard, G.; Harvey, P. D. Reduced and Oxidized Forms of the Pt-Organometallic Version of Polyaniline. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 13081–13095.
- (125) Lamare, S.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D. Incorporation of zinc(ii) porphyrins in polyaniline in its perigraniline form leading to polymers with the lowest band gap. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10942.



- (126) Weingarten, A. S.; Dannenhoffer, A. J.; Kazantsev, R. V.; Sai, H.; Huang, D.; Stupp, S. I. Chromophore Dipole Directs Morphology and Photocatalytic Hydrogen Generation. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 4965–4968.
- (127) Nowak-Król, A.; Würthner, F. Progress in the synthesis of perylene bisimide dyes. *Organic Chemistry Frontiers* **2019**, *6*, 1272–1318.
- (128) Suman, S.; Siddiqui, A.; Keshtov, M. L.; Sharma, G. D.; Singh, S. P. New indolo carbazole-based non-fullerene n-type semiconductors for organic solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 543–552.
- (129) Tanguy, L.; Malhotra, P.; Singh, S. P.; Brisard, G.; Sharma, G. D.; Harvey, P. D. A 9.16% Power Conversion Efficiency Organic Solar Cell with a Porphyrin Conjugated Polymer Using a Nonfullerene Acceptor. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 28078–28087.
- (130) Belletête, M.; Blouin, N.; Boudreault, P.-L. T.; Leclerc, M.; Durocher, G. Optical and Photophysical Properties of Indolocarbazole Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 13696–13704.
- (131) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 4467–4470.
- (132) Chinchilla, R.; Nájera, C. Recent advances in Sonogashira reactions. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 5084.
- (133) Schilz, M.; Plenio, H. A Guide to Sonogashira Cross-Coupling Reactions: The Influence of Substituents in Aryl Bromides, Acetylenes, and Phosphines. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 2798–2807.
- (134) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 510–519.
- (135) Leguy, A. M.; Hu, Y.; Campoy-Quiles, M.; Alonso, M. I.; Weber, O. J.; Azarhoosh, P.; Van Schilfgaarde, M.; Weller, M. T.; Bein, T.; Nelson, J.; Docampo, P.; Barnes, P. R. Reversible hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in films, single crystals, and solar cells. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 3397–3407.

- (136) Conings, B.; Drijkoningen, J.; Gauquelin, N.; Babayigit, A.; D’Haen, J.; D’Olieslaeger, L.; Ethirajan, A.; Verbeeck, J.; Manca, J.; Mosconi, E.; De Angelis, F.; Boyen, H. G. Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1500477.
- (137) Grancini, G.; Roldán-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Narbey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature Communications* **2017**, *8*, DOI: 10.1038/ncomms15684.
- (138) Tress, W., *Organic Solar Cells*; Springer Series in Materials Science, Vol. 208; Springer International Publishing: Cham, 2014.
- (139) Pope, M.; Swenberg, C. E., *Electronic Processes in Organic Crystals*; Oxford University Press: 1982, p 455.
- (140) Siddiki, M. K.; Li, J.; Galipeau, D.; Qiao, Q. A review of polymer multijunction solar cells, 2010.
- (141) Förster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation, 1959.
- (142) Meer, W.; Meer, D.; Vogel, S. In *FRET - Förster Resonance Energy Transfer*, 2013, pp 63–104.
- (143) Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836–850.
- (144) Langlois, A. Mécanismes de transfert d’énergie dans les états excités de colorants d’oligopyrroles pontés par un truxene, Ph.D. Thesis, Université de Sherbrooke, 2017.
- (145) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W.; Nguyen, T. Q. Exciton diffusion in organic semiconductors, 2015.
- (146) Hedley, G. J.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. Light Harvesting for Organic Photovoltaics. *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 796–837.
- (147) Azzouzi, M.; Kirchartz, T.; Nelson, J. Factors Controlling Open-Circuit Voltage Losses in Organic Solar Cells, 2019.

- (148) Lakhwani, G.; Rao, A.; Friend, R. H. Bimolecular Recombination in Organic Photovoltaics. *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 557–581.
- (149) Koster, L. J.; Mihailetschi, V. D.; Xie, H.; Blom, P. W. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 1–3.
- (150) L.R., *Concepts in photoconductivity and allied problems*, 1964; Vol. 57, p 694.
- (151) Leong, W. L.; Cowan, S. R.; Heeger, A. J. Differential Resistance Analysis of Charge Carrier Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: Observing the Transition from Bimolecular to Trap-Assisted Recombination and Quantifying the Order of Recombination. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 517–522.
- (152) Sandberg, O. J.; Sundqvist, A.; Nyman, M.; Österbacka, R. Relating Charge Transport, Contact Properties, and Recombination to Open-Circuit Voltage in Sandwich-Type Thin-Film Solar Cells. *Physical Review Applied* **2016**, *5*, DOI: 10.1103/PhysRevApplied.5.044005.
- (153) Cuesta, V.; Singhal, R.; De La Cruz, P.; Sharma, G. D.; Langa, F. Near-IR absorbing D-A-D Zn-Porphyrin-based small-molecule donors for organic solar cells with low-voltage loss. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2019**, *11*, 7216–7225.
- (154) Kirchartz, T.; Deledalle, F.; Tuladhar, P. S.; Durrant, J. R.; Nelson, J. On the differences between dark and light ideality factor in polymer:Fullerene solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2371–2376.
- (155) Bucher, L.; Tanguy, L.; Fortin, D.; Desbois, N.; Harvey, P. D.; Sharma, G. D.; Gros, C. P. A Very Low Band Gap Diketopyrrolopyrrole–Porphyrin Conjugated Polymer. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 625–630.
- (156) Liu, Q.; Jiang, Y.; Jin, K.; Qin, J.; Xu, J.; Li, W.; Xiong, J.; Liu, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; Yang, S.; Zhang, X.; Ding, L. 18% Efficiency organic solar cells. *Science Bulletin* **2020**, *65*, 272–275.
- (157) Wang, T.; Qin, J.; Xiao, Z.; Meng, X.; Zuo, C.; Yang, B.; Tan, H.; Yang, J.; Yang, S.; Sun, K.; Xie, S.; Ding, L. A 2.16 eV bandgap polymer donor gives 16% power conversion efficiency. *Science Bulletin* **2020**, *65*, 179–181.

- (158) Cheng, Y. J.; Ho, Y. J.; Chen, C. H.; Kao, W. S.; Wu, C. E.; Hsu, S. L.; Hsu, C. S. Synthesis, photophysical and photovoltaic properties of conjugated polymers containing fused donor-acceptor dithienopyrrolobenzothiadiazole and dithienopyrroloquinoxaline arenes. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2690–2698.
- (159) Farina, V.; Krishnan, B.; Marshall, D. R.; Roth, G. P. Palladium-Catalyzed Coupling of Arylstannanes with Organic Sulfonates: A Comprehensive Study. *Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 5434–5444.
- (160) Miller, W. D.; Fray, A. H.; Quatroche, J. T.; Sturgill, C. D. Suppression of a palladium-mediated homocoupling in a Suzuki cross-coupling reaction. Development of an impurity control strategy supporting synthesis of LY451395. *Organic Process Research and Development* **2007**, *11*, 359–364.